

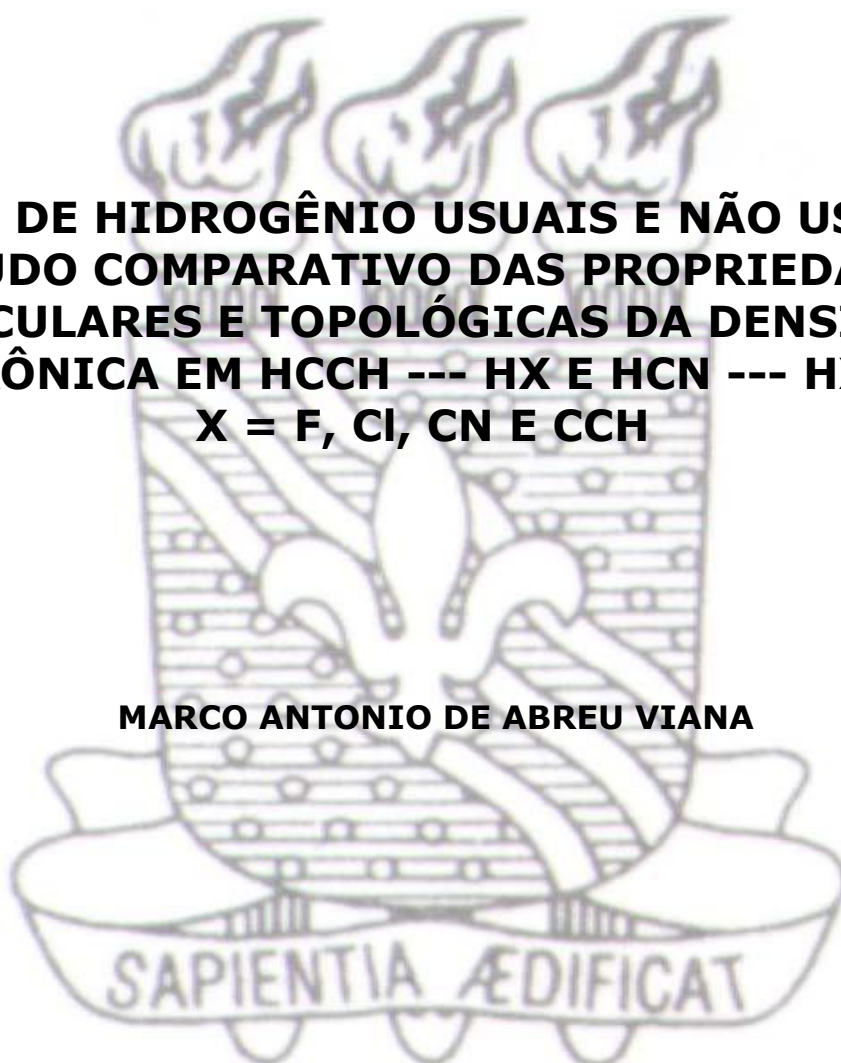


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO USUAIS E NÃO USUAIS: UM
ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES
MOLECULARES E TOPOLÓGICAS DA DENSIDADE
ELETRÔNICA EM HCCH --- HX E HCN --- HX COM
X = F, Cl, CN E CCH**

MARCO ANTONIO DE ABREU VIANA



**João Pessoa – PB – Brasil
AGOSTO/2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO USUAIS E NÃO USUAIS: UM
ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES
MOLECULARES E TOPOLÓGICAS DA DENSIDADE
ELETRÔNICA EM HCCH --- HX E HCN --- HX COM
X = F, Cl, CN E CCH**

Dissertação apresentada
como requisito para
obtenção do título de
Mestre em Química pela
Universidade Federal da
Paraíba.

MARCO ANTONIO DE ABREU VIANA

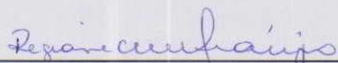
**João Pessoa – PB – Brasil
AGOSTO/2013**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regiane de Cássia M. U. de Araújo

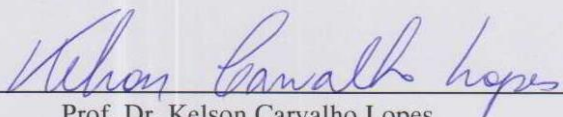
V614/ Viana, Marco Antonio de Abreu.
*Ligações de hidrogênio usuais e não usuais:
um estudo comparativo das propriedades
moleculares e topológicas da densidade eletrônica
em HCCH --- HX e HCN --- HX com X = F, Cl, CN e
CCH / Marco Antonio de Abreu Viana.-- João
Pessoa, 2013.*
119f. : il.
*Orientadora: Regiane de Cássia M. U. de
Araújo*
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
*1. Química. 2. Ligação de hidrogênio
intermolecular. 2. DFT/B3LYP. 3. OTAIM e*

“Ligações de hidrogênio usuais e não usuais: “Um estudo comparativo das propriedades moleculares e topológicas da densidade eletrônica em HCCH—HX e HCN—HX com X=F, Cl, CN e CCH”.

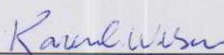
Dissertação de Mestrado de Marco Antonio de Abreu Viana aprovada pela banca examinadora em 06 de agosto de 2013:



Profa. Dra. Regiane de Cássia M. Ugulino Araújo
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Kelson Carvalho Lopes
Examinador



Profa. Dra. Karen Cacilda Weber
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pelas oportunidades que me foram dadas e onde, sempre, encontrei respostas para os meus problemas.

A professora Regiane, pelo acolhimento, orientação, amizade e seu exemplo de pessoa, que certamente me tornou um ser humano melhor.

Aos meus pais que, sempre, acreditaram no meu potencial e me incentivaram a correr atrás dos meus ideais. Que me deram estrutura para me tornar o profissional e o homem que sou.

Aos meus filhos Anna Lívia, Levi e minha enteada Maria Clara por me proporcionarem muitos momentos de alegria e pela motivação permanente em minha vida.

À minha Esposa Vanessa pela atenção, carinho, compreensão nos momentos de ausência e pelo apoio nas minhas decisões tomadas. Sempre me dando forças para seguir em frente.

Aos meus irmãos Ana Paula, Fernando e Carol pelo companheirismo e amor.

Aos amigos de laboratório, Kelson, Betinho, Arquimedes, Henrique, Jeferson, Aline, Charles e Antônio, pelos momentos de descontração e ajuda na concretização deste trabalho e a contribuição para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores pela competência e boa vontade em partilhar os conhecimentos.

A todos só posso dizer: Muito Obrigado!

RESUMO

O objeto de estudo deste trabalho foi a ligação de hidrogênio intermolecular de dois tipos, a não-usual representada pela interação entre o acetileno e espécies HX ($C_2H_2\cdots HX$) e a usual representada pela interação entre o ácido cianídrico e espécies HX, com $X=F, Cl, CN$ e $HCCH$. Esta interação provoca mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais das espécies envolvidas. Neste trabalho empregamos os métodos quântico-computacionais MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) para estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos dois tipos de ligação de hidrogênio intermolecular, além de complementar nossa investigação empregando os métodos QTAIM e NBO. Os resultados não mostraram diferenças significativas entre os dois métodos correlacionados empregados para ambos os tipos de complexos de hidrogênio, nos levando a sugerir o emprego do método DFT/B3LYP para estudos de sistemas semelhantes aos aqui estudados, devido a menor demanda computacional. Os valores de incremento no comprimento de ligação das espécies HX são mais acentuados devido à formação dos complexos lineares do que dos complexos-T, em ambos os níveis de cálculo. Os valores de comprimento de ligação intermolecular nos complexos $HCN\cdots HX$ são menores do que nos complexos $HCCH\cdots HX$, sendo os valores MP2 e DFT/B3LYP bem próximos em cada tipo individual de complexo de hidrogênio, sugerindo que os complexos lineares são mais estabilizados pela formação da ligação de hidrogênio do que os complexos-T, fato que pode ser comprovado pelos valores da energia de ligação de hidrogênio em $HCN\cdots HX$. Com respeito ao efeito *redshift* no modo vibracional harmônico das espécies HX, devido à formação da ligação intermolecular, os valores obtidos para os complexos de hidrogênio lineares são maiores do que para os correspondentes complexos-T, considerando ambos os níveis de cálculo. Foram avaliados os valores do incremento nos valores de intensidade do modo de estiramento de HX devido à formação da ligação intermolecular e, de acordo com o modelo CCFOM, o termo de fluxo de carga é o responsável pelo efeito no aumento da intensidade de HX. Foram ainda destacados os novos modos vibracionais, dando ênfase ao modo de estiramento da ligação intermolecular. Dos estudos empregando a QTAIM foi possível obter os valores da densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica e avaliar os valores desses parâmetros nos pontos críticos de ligação em HX e na ligação de hidrogênio intermolecular, comprovando dessa forma a formação dos complexos de hidrogênio. Com os estudos empregando o método dos orbitais naturais de ligação foi avaliada a diferença de energia entre os orbitais π (no acetileno) e o orbital do par de elétrons livres do nitrogênio (em HCN), para as espécies receptoras de próton, e o orbital sigma antiligante do hidrogênio em HX.

Palavras-chave: Ligação de hidrogênio intermolecular, DFT/B3LYP, QTAIM e NBO.

ABSTRACT

The aim of this work was to study two kinds of intermolecular hydrogen bonding, the non-usual that is represented by the interaction between acetylene and the HX species ($C_2H_2 \cdots HX$) and the usual that is represented by the interaction between hydrogen cyanide and HX species, with $X = F, Cl, CN$, and $HCCH$. This interaction promotes changes in the structural, electronic and vibrational properties of the species involved. In this work, we employed not only computational-quantum methods MP2/6-311++G(d,p) and DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) in order to study the structural, electronic and vibrational properties of those two types of intermolecular hydrogen bonding, but also we employed QTAIM and NBO methods to complement our research. The results have shown no significant differences between the two correlated methods employed for both types of hydrogen bonded complexes, leading us to suggest the use of the DFT/B3LYP method for studies of similar systems to those studied here, due to the lower computational demand. The increase in bond length of the HX species are enhanced due to formation of more linear complexes than T-complexes, in both calculation levels. The intermolecular bond length values in the complex $HCN \cdots HX$ are smaller than in the complexes $HCCH \cdots HX$, and the values from MP2 and DFT/B3LYP are very close in each individual type of hydrogen complex, suggesting that the linear complexes are more stabilized by the formation of hydrogen bonding than the T-complexes, which can be proved by the values of the binding energy of hydrogen in $HCN \cdots HX$. Concerning the redshift effect in the harmonic vibrational mode of species HX, due to the formation of intermolecular bond, the values obtained for linear complexes hydrogen are higher than for the corresponding T-complexes, considering both calculation levels. Values were evaluated from the increase in the intensity values of the stretch mode HX bond formation due to intermolecular and, according to the model CCFOM, the term load flow is responsible for the effect on the increase of HX intensity. We also highlight the new vibrational modes, emphasizing the stretch mode of the intermolecular bond. From studies employing QTAIM, it was possible to obtain the values of electron density and the Laplacian electron density and evaluate these parameters in critical points in HX and intermolecular hydrogen bonding, thus confirming the formation of hydrogen bonded complexes. We evaluated the energy difference between π orbitals and lone pair of nitrogen (in HCN), for the species receiving proton and sigma antibonding for the hydrogen of HX, using the method of natural bond orbital variation.

Keywords: Intermolecular hydrogen bond, DFT/B3LYP, QTAIM and NBO.

SUMÁRIO

1.Introdução	01
1.1. Ligações químicas	02
1.2. Forças intermoleculares	03
1.3 Ligação de hidrogênio	05
2. Objetivos	12
2.1. Objetivo geral	13
2.2. Objetivos específicos	13
3. Metodologia	15
4. Fundamentação teórica	17
4.1. Equação molecular de Schrödinger	18
4.2. Operador hamiltoniano	19
4.3. Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)	20
4.4. Aproximação de Hartree-Fock (HF)	22
4.5. Energia de correlação eletrônica	23
4.6. Teoria de Perturbação de Möller-Plesset (MPPT)	24
4.7. Conjuntos de base	28
4.8. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	30
4.9. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)	32
4.10 – Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	33
5. Resultado e discussão	36
5.1. Propriedades estruturais	38
5.2. A energia de ligação de hidrogênio e o erro de superposição de do conjunto de base	44
5.3. Propriedades eletrônicas	47
5.4. Propriedades vibracionais	62
5.4.1. Frequências e intensidades harmônicas das moléculas doadora de próton, HX	62
5.4.2. Frequências e intensidades harmônicas das moléculas receptora de próton, HCCH e HCN.	67
5.4.3. Novos modos vibracionais	67

5.5. Estudos empregando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	73
5.6. Estudos NBO	79
6. Conclusões	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura do cloreto de sódio	02
Figura 2:	Atração entre moléculas de cloreto de hidrogênio.	04
Figura 3:	Atração entre moléculas apolares.	05
Figura 4:	Ligações de hidrogênio entre moléculas da água.	08
Figura 5:	Ligações de hidrogênio entre moléculas de ácidos carboxílicos.	08
Figura 6:	Ligações de hidrogênio entre moléculas de fenol.	08
Figura 7:	Ligação de hidrogênio entre a oxirana e HF.	09
Figura 8:	Ligação de hidrogênio presentes no DNA.	09
Figura 9:	Ligação de hidrogênio entre a ligação pseudo- π do ciclopropano e HF.	10
Figura 10:	Ligação de hidrogênio entre elétrons π do butino e o HCN.	10
Figura 11:	Ligação de hidrogênio entre os elétrons π deslocalizados do benzeno e o HF.	10
Figura 12:	Ilustração das estruturas dos complexos de hidrogênio, usual e não usual, investigados no presente trabalho.	11
Figura 13:	Distribuição da densidade eletrônica para a molécula do epóxido livre.	32
Figura 14:	Densidade eletrônica para o complexo de hidrogênio epóxido – HF.	33
Figura 15:	Interação hiperconjugativa doador-receptor, envolvendo um orbital ocupado i e um orbital desocupado j.	34
Figura 16:	Modo de estiramento harmônico da molécula de HF livre obtido a partir de cálculos MP2/6-311++G(d,p).	37
Figura 17:	Modo de estiramento harmônico da molécula HF no complexo de hidrogênio HCCH---HF, obtido a partir de cálculos MP2/6-311++G(d,p).	37
Figura 18:	Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p)	38
Figura 19:	Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os complexos – T: HCCH --- HF	39
Figura 20:	Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os complexos lineares HCN -- - HF	39
Figura 21:	Valores MP2 e DFT/B3LYP para os incrementos no comprimento de ligação HX devido à formação dos complexos de hidrogênio HCCH---HX. Valores dos incrementos em Angströms.	40
Figura 22:	Valores MP2 e DFT/B3LYP para os incrementos no comprimento de ligação HX devido à formação dos complexos de hidrogênio HCCH---HX. Valores dos incrementos em Angströms.	40
Figura 23:	Comprimento da ligação de hidrogênio R_{III-H} e R_{N-H} nos complexos HCCH – HX e HCN – HX, respectivamente, empregando os métodos DFT/B3LYP	42

	e MP2, com o conjunto de base 6-311++G(d,p).	
Figura 24:	Gráfico com valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p) para os comprimentos de ligação de hidrogênio $R_{III \cdots X}$ e os correspondentes valores experimentais.	43
Figura 25:	Gráfico com valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p) para os comprimentos de ligação de hidrogênio $R_N \cdots X$ e os correspondentes valores experimentais.	44
Figura 26:	Valores MP2/6-311++G(d,p) das cargas de Mülliken, cargas corrigidas, cargas AIM e cargas NBO para as moléculas HF, HCN e HCCH.	49
Figura 27:	Valores MP2/6-311++G(d,p) das cargas Mülliken, cargas corrigidas, cargas AIM e cargas NBO para o complexo-T, HCCH – HF.	50
Figura 28:	Valores MP2/6-311++G(d,p) das cargas de Mülliken, cargas corrigidas, cargas AIM e cargas NBO para o complexo de hidrogênio linear HCN---HF.	50
Figura 29:	Valores MP2/6-311++G(d,p) da variação na carga positiva do hidrogênio de HX devido a transferência de carga do acetileno para as espécies HX quando se dá a formação dos complexos de hidrogênio HCN---HX.	52
Figura 30:	Mudanças das cargas atômicas no carbono do acetileno $\Delta q^{C(HCCH-HX)}$ devido a formação do complexo HCCH---HX com carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO, MP2/6-311++G(d,p).	52
Figura 31:	Valores MP2/6-311++G(d,p) ilustrando a mudança da carga atômica do carbono do acetileno, $\Delta q^{C(HCCH---HX)}$, devido a formação dos complexos de hidrogênio HCCH---HX.	53
Figura 32:	Valores MP2/6-311++G(d,p) ilustrando a mudança da carga atômica do carbono do ácido cianídrico, $\Delta q^{C(HCN---HX)}$, devido a formação dos complexos de hidrogênio HCN---HX.	53
Figura 33:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Corr} , considerando as cargas corrigidas, para os complexos-T (HCCH---HX), MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9513.	54
Figura 34:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Corr} , considerando as cargas corrigidas, para os complexos lineares (HCN---HX), MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,873.	54
Figura 35:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Mill} , considerando as cargas de Milliken, para os complexos – T (HCCH---HX), MP2/6-311++G(d,p).	54
Figura 36:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus	55

	a transferência de carga, ΔQ^{Mull} , considerando as cargas de Mülliken, para os complexos lineares (HCN–HX), MP2/6-311++G(d,p).	
Figura 37:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{AIM} , considerando as cargas de AIM, para os complexos T, (HCCH---HX), no método MP2/6-311++G(d,p).	55
Figura 38:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{AIM} , considerando as cargas de AIM, para os complexos lineares (HCN---HX), no método MP2/6-311++G(d,p).	55
Figura 39:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{NBO} , considerando as cargas de NBO, para os complexos T, (HCCH---HX), no método MP2/6-311++G(d,p).	56
Figura 40:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{NBO} , considerando as cargas de NBO, para os complexos lineares (HCN---HX), método MP2/6-311++G(d,p).	56
Figura 41:	Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus o incremento no momento de dipolo, $\Delta \mu$, para os complexos – T, MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8893	56
Figura 42:	Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus o incremento no momento de dipolo, $\Delta \mu$, para os complexos lineares, MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9247.	57
Figura 43:	Gráfico dos valores MP2/6-311++G(d,p) da quantidade de carga transferida intermolecularmente, ΔQ^{Corr} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos HCCH---HX e HCN---HX.	58
Figura 44:	Gráfico dos valores MP2/6-311++G(d,p) de incremento do momento de dipolo, $\Delta \mu$, versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos HCCH---HX e HCN---HX.	58
Figura 45:	Gráfico do efeito <i>redshift</i> nos valores da frequência de estiramento HX, $\Delta \nu^{\text{HX}}$, versus os valores de transferência de carga corrigida, ΔQ^{Corr} para os complexos-T, empregando o método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear forneceu um coeficiente de correlação igual a 0,9445.	65
Figura 46:	Gráfico do efeito <i>redshift</i> nos valores da frequência de estiramento HX, $\Delta \nu^{\text{HX}}$, versus os valores de transferência de carga corrigida, ΔQ^{Corr} para os complexos lineares empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear forneceu	65

	um coeficiente de correlação igual a 0,9896.	
Figura 47:	Ilustração do modo de estiramento simétrico HC no acetileno, antes inativo na molécula livre, devido a formação da ligação de hidrogênio com a espécie HF. Esta ilustração foi obtida empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	68
Figura 48:	Ilustração do modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{lig-H}^{estiramento}$, para o complexo de hidrogênio HCCH---HF empregando os resultados MP2/6-311++G(d,p).	69
Figura 49:	Ilustração dos modos vibracionais de deformação “no plano” e “fora do plano” para o átomo de hidrogênio em HF no complexo HCCH-HF empregando resultados MP2/6-311++G(d,p). Simbologia: “→” o H se desloca para a direita e “←” o H se desloca para a esquerda no plano do complexo-T e “•” o H sai do plano que contém o complexo-T e “x” o H entra no plano que contém o complexo-T.	69
Figura 50:	Modo vibracional de deformação da ligação de hidrogênio para o complexo HCCH---HF empregando os resultados dos cálculos MP2/6-311++G(d,p).	70
Figura 51:	Modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{lig-H}^{estiramento}$ para o complexo HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	71
Figura 52:	Modo de deformação no plano para a molécula HF deslocando-se perpendicularmente ao eixo C_{∞} do complexo linear HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	71
Figura 53:	Modo de deformação no plano para HCN deslocando-se perpendicularmente ao eixo C_{∞} do complexo HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	71
Figura 54:	Espectro infra – vermelho para os monômeros HCCH e HF livres e após a formação do complexo – T HCCH---HF, pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)	72
Figura 55:	Espectro infra – vermelho para os monômeros HCN e HF livres e após a formação do complexo linear HCN – HF, pelo método MP2/6-311++G(d,p).	72
Figura 56:	Ilustração dos BCP's em (a) complexo-T (HCCH---HF) e (b) complexo linear (HCN---HF) caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Os pontos vermelhos nas estruturas (a) e (b) representam os pontos críticos de ligação.	74
Figura 57:	Mapa de contorno ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas de contorno para o complexo – T, HCCH---HF com o método MP2/6-311++G(d,p).	75
Figura 58:	Mapa de contorno ilustrando a densidade eletrônica	75

	mínima em forma de linhas de contorno para o complexo linear, HCN---HF, com o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	
Figura 59:	Mapas de relevo da densidade eletrônica para complexo-T, HCCH---HF em (a) e (b) e para o complexo linear HCN---HF em (c) e (d) com o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	76
Figura 60:	Valores de incremento da ligação HX, Δr , <i>versus</i> os valores da variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,7592.	77
Figura 61:	Valores de incremento da ligação HX, Δr , <i>versus</i> os valores da variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,7592.	77
Figura 62:	Valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , <i>versus</i> valores da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio, para os complexos-T, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9751.	78
Figura 63:	Valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , <i>versus</i> valores da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio, para os complexos lineares, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9574.	78
Figura 64:	Gráfico dos valores de deslocamento do modo de estiramento HX, $\Delta\nu^{\text{HX}}$ <i>versus</i> os valores da variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos-T, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,954.	79
Figura 65:	Gráfico dos valores de deslocamento do modo de estiramento HX, $\Delta\nu^{\text{HX}}$ <i>versus</i> os valores da variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,8399.	79
Figura 66:	Variação da ocupação dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), dos orbitais ligantes $\pi\text{C}\equiv\text{C}$ e anti-ligante $\sigma^*\text{HX}$ pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), complexos – T, em unidade de elétrons. O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9926.	82
Figura 67:	Energia de interação $n(\pi\text{C}\equiv\text{C})\rightarrow\sigma^*(\text{HX})$ (E^2) em kcal.mol^{-1} método DFT/B3LYP/6-311++G** complexos – T. o ajuste linear fornece um coeficiente de correlação linear igual a 0,9817.	82
Figura 68:	Ilustração dos orbitais NBO entre o orbital π (espécie	83

	receptora de prótons $\pi C\equiv C$) e o orbital anti-ligante da espécie doadora de prótons (σ^*H-F), método MP2/6-311++G(d,p).	
Figura 69:	Variação da ocupação dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), do par de elétrons livres do nitrogênio (PL – N) e anti-ligante σ^*HX pelo método MP2/6-311++G(d,p), complexos lineares, em unidade de elétrons. O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9815.	85
Figura 70:	Energia de interação $n(PL - N) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol método DFT/B3LYP/6-311++G** complexos – T. o ajuste linear fornece um coeficiente de correlação linear igual a 0,9518.	86
Figura 71:	Ilustração dos orbitais NBO entre o par de elétrons livres da molécula receptora de prótons (HCN) e o orbital anti-ligante da espécie doadora de prótons, (PL – N) $\rightarrow \sigma^*(HX)$ método MP2/6-311++G(d,p).	87
Figura 72:	Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os complexos – T HCCH---HCl, HCCH---HCN e HCCH---HCCH.	99
Figura 73:	Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os complexos lineares HCN -- - HF.	100
Figura 74:	Perda da linearidade e aumento das distâncias de ligação HC e CC na molécula de acetileno, pelos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), devido a formação do complexo HCCH-HF.	100
Figura 75:	Cargas Mulliken MP2/6-311++G(d,p), cargas corrigidas MP2/6-311++G(d,p), cargas AIM e cargas NBO. Para o monômero HCl, complexos – T e complexos lineares.	101
Figura 76:	Ilustração do modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{lig-H}^{estiramento}$, para o complexo de hidrogênio HCCH---HX empregando os resultados MP2/6-311++G(d,p).	102
Figura 77:	Ilustração dos modos vibracionais de deformação “no plano” e “fora do plano” para o átomo de hidrogênio em HF no complexo HCCH-HF empregando resultados MP2/6-311++G(d,p). Simbologia: “→” o H se desloca para a direita e “←” o H se desloca para a esquerda no plano do complexo-T e “•” o H sai do plano que contém o complexo-T e “x” o H entra no plano que contém o complexo-T.	102
Figura 78:	Modo vibracional de deformação da ligação de hidrogênio para o complexo HCCH---HF empregando os resultados dos cálculos MP2/6-311++G(d,p).	103
Figura 79:	Modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{lig-H}^{estiramento}$ para o complexo HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	103
Figura 80:	Modo de deformação no plano para a molécula HF	103

	deslocando-se perpendicularmente ao eixo C_{∞} do complexo linear HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	
Figura 81:	Modo de deformação no plano para HCN deslocando-se perpendicularmente ao eixo C_{∞} do complexo HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	104
Figura 82:	Espectro infra – vermelho para os monômeros HCCH e HX livres (a), após a formação do complexo – T HCCH – HX (b) e após a formação do complexo linear HCN – HX (c), pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	105
Figura 83:	Ilustração dos BCP's dos Complexos-T e Lineares caracterizando a ligação de hidrogênio intermolecular, no método DFT/B3LYP/6-311++G**.	106
Figura 84:	Ilustração da densidade eletrônica na forma de linhas de contorno para os complexos – T, no método método MP2/6-311++G**.	106
Figura 85:	Ilustração da densidade eletrônica na forma de linhas de contorno para os complexos lineares, no método DFT/B3LYP/6-311++G**.	106
Figura 86:	Mapas de relevo da densidade eletrônica para complexo HCCH – HX e complexo HCN – HX . Método DFT/B3LYP/6-311++G**.	107
Figura 87:	Ilustração dos orbitais NBO entre o orbital π (espécie receptora de prótons $\pi C \equiv C$) e o orbital anti-ligante da espécie doadora de prótons ($\sigma^* H-F$), método MP2/6-311++G(d,p).	107
Figura 88:	Ilustração dos orbitais NBO entre o par de elétrons livres da molécula receptora de prótons (HCN) e o orbital anti-ligante da espécie doadora de prótons, (PL - N) $\rightarrow \sigma^*(HX)$ método MP2/6-311++G(d,p).	108
Figura 89:	Transferência de carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO da molécula receptora de próton HCCH , para a molécula doadora de próton (HX), complexo – T, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	108
Figura 90:	Transferência de carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO da molécula receptora de próton HCN, para a molécula doadora de próton (HX), complexo linear, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	108
Figura 91:	Mudanças das cargas atômicas no carbono do acetileno $\Delta q^{C(HCCH-HX)}$ Devido a formação do complexo HCCH – HX com carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	109
Figura 92:	Mudanças das cargas atômicas no nitrogênio no HCN $\Delta q^{N(HCN-HX)}$ Devido a formação do complexo HCN – HX com carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	109
Figura 93:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Corr} , considerando as cargas	109

	corrigidas, para os complexos-T (HCCH – HX), B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,5092.	
Figura 94:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Corr} , considerando as cargas corrigidas, para os complexos lineares (HCN – HX), B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8706.	110
Figura 95:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Mull} , considerando as cargas de Mulliken, para os complexos – T (HCCH– HX), B3LYP/6-311++G(d,p).	110
Figura 96:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Mull} , considerando as cargas de Mulliken, para os complexos lineares (HCN– HX), B3LYP/6-311++G(d,p).	110
Figura 97:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{AIM} , considerando as cargas de AIM, para os complexos T, (HCCH– HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	111
Figura 98:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{AIM} , considerando as cargas de AIM, para os complexos lineares (HCN– HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	111
Figura 99:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{NBO} , considerando as cargas de NBO, para os complexos T, (HCCH– HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	111
Figura 100:	Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{NBO} , considerando as cargas de NBO, para os complexos lineares (HCN– HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	112
Figura 101:	Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus o incremento no momento de dipolo, $\Delta \mu$, para os complexos – T, B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8028.	112
Figura 102:	Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus o incremento no momento de dipolo, $\Delta \mu$, para os complexos lineares, B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8901.	112
Figura 103:	Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{Corr} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos HCCH-HX, nos	113

	métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	
Figura 104:	Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{Mull} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos T, (HCCH–HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	113
Figura 105:	Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{Mull} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos lineares (HCN–HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	113
Figura 106:	Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{AIM} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos T, (HCCH–HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	114
Figura 107:	Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{AIM} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos lineares (HCN–HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	114
Figura 108:	Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{NBO} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos T, (HCCH–HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	114
Figura 109:	Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{NBO} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos lineares (HCN–HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).	115
Figura 110:	: Gráfico dos valores de incremento de dipolo, $\Delta\mu$, versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos HCCH-HX e HCN-HX, no método B3LYP/6-311++G(d,p).	115
Figura 111:	Mudança da frequência de estiramento HX, $\Delta\nu^{\text{HX}}$ versus transferência de carga corrigida intermolecular, ΔQ^{Corr} para os complexos-T, método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,672.	115
Figura 112:	Mudança da frequência de estiramento HX, $\Delta\nu^{\text{HX}}$ versus transferência de carga corrigida intermolecular, ΔQ^{Corr} para os complexos lineares, método MP2/6-311++G(d,p), O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,4632.	116
Figura 113:	Incremento da ligação HX, Δr , versus a variação da	116

- densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos T, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,7423.
- Figura 114:** Incremento da ligação HX, Δr , versus a variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,7476. **116**
- Figura 115:** Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio, para os complexos T, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9088. **117**
- Figura 116:** Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio, para os complexos lineares, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9184. **117**
- Figura 117:** Mudança da frequência de estiramento HX, Δv^{HX} versus a variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos T, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,9426 **118**
- Figura 118:** Mudança da frequência de estiramento HX, Δv^{HX} versus a variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,7659. **118**

LISTA DE TABELAS

Tabela 01.	Valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p), para os comprimentos de ligação nas moléculas livres HCCH, HCN e HX, para os complexos de hidrogênio HCCH---HX e HCN---HX e os correspondentes incrementos em H-X, devido a formação da ligação intermolecular. Valores de comprimento de ligação em Angströms.	41
Tabela 02.	Valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p) para os comprimentos de ligação de hidrogênio em HCCH---HX e os correspondentes valores experimentais. Valores de comprimento de ligação em Angströms.	42
Tabela 03:	Valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p) para os comprimentos de ligação de hidrogênio em HCN---HX e os correspondentes valores experimentais. Valores de comprimento de ligação em Angströms.	43
Tabela 04:	Energia DFT/B3LYP/3-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os HCCH---HX e as moléculas de HX, e a correção do erro de superposição do conjunto de base, BSSE.	45
Tabela 05.	Energia DFT/B3LYP/3-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os HCN --- HX e as moléculas de HX, e a correção do erro de superposição do conjunto de base, BSSE.	46
Tabela 06.	Valores MP2/6-311++G(d,p) da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , momento de dipolo, μ , incremento no momento de dipolo, $\Delta\mu$, transferência de carga intermolecular ΔQ^{Mull} , ΔQ^{Corr} , ΔQ^{AIM} e ΔQ^{NBO} para os complexos HCCH---HX e HCN---HX.	47
Tabela 07.	Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , momento de dipolo, μ , incremento no momento de dipolo, $\Delta\mu$, transferência de carga intermolecular, ΔQ^{Mull} , ΔQ^{Corr} , ΔQ^{AIM} e ΔQ^{NBO} para os complexos HCCH-HX e HCN-HX.	48
Tabela 08.	Valores MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) da carga no átomo de hidrogênio em HX, q_H e $q_{H,\text{Complexo}}$, antes e após a formação dos complexos de hidrogênio, respectivamente. Os valores de variação das cargas após a formação da ligação intermolecular, Δq_H , também são apresentados. Valores das cargas em unidades eletrônicas, e .	51
Tabela 09:	Valores MP2/6-311++G(d,p) da intensidade de estiramento HX, da carga corrigida no átomo de hidrogênio, q_H^{Corr} , e do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ para as moléculas HX livres e nos complexos HCCH---HX.	59
Tabela 10:	Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) da intensidade de estiramento HX, da carga corrigida no átomo de hidrogênio, q_H^{Corr} , do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ e a intensidade de estiramento HX calculado a partir da equação 35 ($A_{HX}^{\text{Est. calculado}}$) para as moléculas HX livres e nos complexos HCCH---HX	60
Tabela 11:	Valores MP2/6-311++G(d,p) da intensidade de	60

	estiramento HX, da carga corrigida no átomo de hidrogênio, q_H^{Corr} , do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ e a intensidade de estiramento HX calculado a partir da equação 35 ($A_{HX}^{Est. calculado}$) para as moléculas HX livres e nos complexos para as moléculas HX livres e nos complexos HCN---HX.	
Tabela 12:	Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) da intensidade de estiramento HX, da carga corrigida no átomo de hidrogênio, q_H^{Corr} , do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ e a intensidade de estiramento HX calculado a partir da equação 35 ($A_{HX}^{Est. calculado}$) para as moléculas HX livres e nos complexos para as moléculas HX livres e nos complexos HCN---HX.	61
Tabela 13:	Valores MP2/6-311++G(d,p) de frequência e intensidade harmônicas, ν_i^{HX} , para as moléculas HX livres, ν_i^{HX} , o deslocamento <i>redshift</i> em HX, $\Delta \nu^{HX}$, a intensidade de HX livre, A_i^{HX} , e a razão entre as intensidades de HX nos complexos HCCH --- HX e livres, $A_i^{HCCH \cdots HX} / A_i^{HX}$.	63
Tabela 14:	Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) de frequência e intensidade harmônicas, ν_i^{HX} , para as moléculas HX livres, ν_i^{HX} , o deslocamento <i>redshift</i> em HX, $\Delta \nu^{HX}$, a intensidade de HX livre, A_i^{HX} , e a razão entre as intensidades de HX nos complexos HCCH --- HX e livres, $A_i^{HCCH \cdots HX} / A_i^{HX}$.	63
Tabela 15:	Valores MP2/6-311++G(d,p) de frequência e intensidade harmônicas, ν_i^{HX} , para as moléculas HX livres, ν_i^{HX} , o deslocamento <i>redshift</i> em HX, $\Delta \nu^{HX}$, a intensidade de HX livre, A_i^{HX} , e a razão entre as intensidades de HX nos complexos HCN --- HX e livres, $A_i^{HCN \cdots HX} / A_i^{HX}$.	64
Tabela 16:	Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) de frequência e intensidade harmônicas, ν_i^{HX} , para as moléculas HX livres, ν_i^{HX} , o deslocamento <i>redshift</i> em HX, $\Delta \nu^{HX}$, a intensidade de HX livre, A_i^{HX} , e a razão entre as intensidades de HX nos complexos lineares e livres, $A_i^{HCN \cdots HX} / A_i^{HX}$.	64
Tabela 17:	Valores MP2/6-311++g(d,p) para os novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos complexos de HCCH --- HX.	68
Tabela 18:	Valores MP2/6-311++G(d,p), dos novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos complexos HCN - HX.	70
Tabela 19:	Valores MP2/6-311++G(d,p) de densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2 \rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio para os complexos HCCH---HX e HCN---HX. Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .	73
Tabela 20:	Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) de densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2 \rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio para os complexos HCCH---HX e HCN---HX. Unidade	74

	de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .	
Tabela 21:	Valores MP2/6-311++G(d,p), para os complexos HCCH---HX, dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), dos orbitais ligantes $\pi C\equiv C$ (variação da ocupação) e anti-ligante σ^*HX em unidade de elétrons. Os valores percentuais de hibridização p do Carbono na ligação $C\equiv C$ (variação de percentual p). Energia de interação $n(\pi C\equiv C) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol.	80
Tabela 22:	Valores DFT/B3LYP/6-311++G** para os complexos HCCH---HX, dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), dos orbitais ligantes $\pi C\equiv C$ (variação da ocupação) e anti-ligante σ^*HX em unidade de elétrons. Os valores percentuais de hibridização p do Carbono na ligação $C\equiv C$ (variação de percentual p). Energia de interação $n(\pi C\equiv C) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol.	81
Tabela 23:	Valores MP2/6-311++G(d,p), para os complexos HCN--HX, dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), do par de elétrons livres do nitrogênio (PL – N) (variação da ocupação) e anti-ligante σ^*HX em unidade de elétrons. Energia de interação $n(PL - N) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol	84
Tabela 24:	Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), para os complexos HCN---HX, dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), do par de elétrons livres do nitrogênio (PL – N) (variação da ocupação) e anti-ligante σ^*HX em unidade de elétrons. Energia de interação $n(PL - N) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol	85
Tabela 25:	Novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos complexos de HCCH---HX. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).	119
Tabela 26:	Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), dos novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos complexos HCN---HX.	119

LISTA DE ABREVIATURAS

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MP2 – Second-order Möller-Plesset Perturbation Theory

DFT – Density-Functional Theory

QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules

NBO – Natural Bond Orbital

BCP – Bond Critical Point

ABO – Born-Oppenheimer Approximation

HF – Hartree-Fock

MO – Molecular Orbital

STO – Slater Type Orbitals

GTO – Gaussian Type Orbitals

BSSE – Basis Set Superposition Error

ZPVE – Zero Point Vibrational Energy

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Ligações Químicas

Quando dois átomos ou íons se aproximam um do outro pode surgir entre eles forças de atração que os mantêm unidos, formando uma molécula ou um aglomerado iônico.

A unidade básica que mantém a estrutura dos cristais nos compostos iônicos são os íons¹. O cloreto de sódio sólido, por exemplo, é formado por íons sódio, positivos, e por íons cloretos, negativos, dispostos alternadamente, de modo regular. A estrutura do cloreto de sódio tem à volta de cada íon positivo e, equidistante dele, seis íons negativos e, de forma análoga, cada íon negativo, encontra-se rodeado por seis íons positivos. A estrutura do cloreto de sódio é ilustrada na Figura 1.

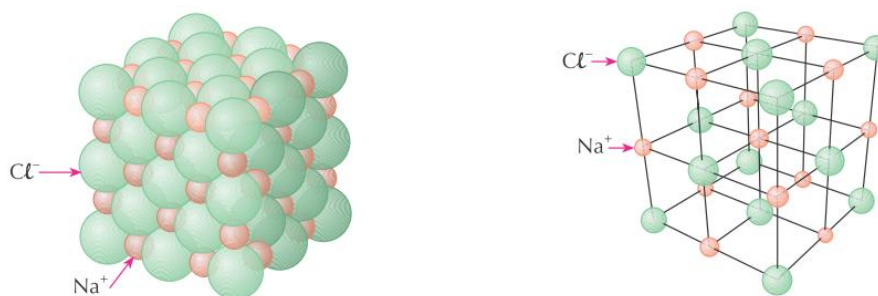


Figura 1: Estrutura do cloreto de sódio.

Fonte: FELTRE, Ricardo. Química - vol.1. Pag. 138

Esta estrutura rígida e extremamente resistente é explicada pela elevada intensidade das forças eletrostáticas que mantêm os íons unidos. Os cristais dos diversos compostos iônicos possuem, assim como o cloreto de sódio, uma rede iônica, embora não necessariamente da mesma forma geométrica. Consequentemente, estes compostos apresentam elevado ponto de fusão.

Por sua vez, em compostos onde os átomos se encontram ligados uns aos outros por ligações covalentes, as unidades estruturais são as moléculas. A força a vencer, para se conseguir a fusão desses cristais¹, são as que mantêm as moléculas agregadas umas as outras. Estas forças intermoleculares são, em geral, bem mais fracas do que as forças interiônicas. Para realizarmos a fusão do cloreto de sódio, temos que fornecer energia suficiente para destruir as ligações iônicas entre íons Na^+ e Cl^- , ou seja, a força para romper a rede cristalina. Para realizar a fusão do metano (CH_4), por exemplo, não necessitamos utilizar energia para romper as ligações covalentes entre o carbono e os átomos de

hidrogênio, entretanto, temos que fornecer apenas a energia necessária para separar as moléculas de CH_4 uma das outras. Neste contexto das interações intermoleculares enfocamos o presente trabalho, onde o fenômeno da ligação de hidrogênio intermolecular “usual” e “não usual” é investigado.

1.2 Forças Intermoleculares

Seria desnecessário demonstrar o grande interesse que tem a Química, a Física e a Biologia pelas interações intermoleculares, devido à infinidade de sistemas que as envolvem, como a estrutura de sólidos e líquidos, sistemas biológicos (DNA – RNA – Proteínas), etc. Mas, que características apresentam essas interações que as tornam capazes de manter moléculas neutras unidas umas as outras? Parecem ser semelhantes às interações de natureza puramente eletrostática, conforme Pauling² formulou na primeira teoria sobre ligação de hidrogênio – a Teoria Eletrostática da Ligação de Hidrogênio? Esta teoria foi considerada limitada, tendo em vista que ela não explicava alguns fatos experimentais como, por exemplo, a não correlação entre a energia da ligação de hidrogênio e o aumento do momento de dipolo do grupo doador e/ou receptor de próton; a redistribuição de carga devido à formação da ligação de hidrogênio, que foi evidenciada pelo aumento da intensidade de estiramento da espécie doadora de próton, sugerindo uma “transferência de carga” da molécula receptora para a molécula doadora de próton e, o comprimento da ligação de hidrogênio observado que era sempre menor do que a soma dos raios de van der Waals dos átomos participantes da interação intermolecular³. Assim sendo, o cálculo da energia da ligação de hidrogênio não poderia ser realizado considerando apenas o caráter eletrostático. A natureza mais complexa da ligação de hidrogênio exigia teorias mais elaboradas, considerando também o efeito de transferência de carga.

Há duas espécies de forças intermoleculares: interação entre dipolos e forças de van der Waals. A interação de dipolo – dipolo ocorre entre moléculas polares e resulta da atração mútua entre a extremidade positiva de uma molécula e a extremidade negativa de outra molécula. No cloreto de hidrogênio, por exemplo, o hidrogênio, relativamente positivo de uma molécula é atraído pelo cloro, relativamente negativo, de outra molécula, conforme ilustrado na Figura 2:

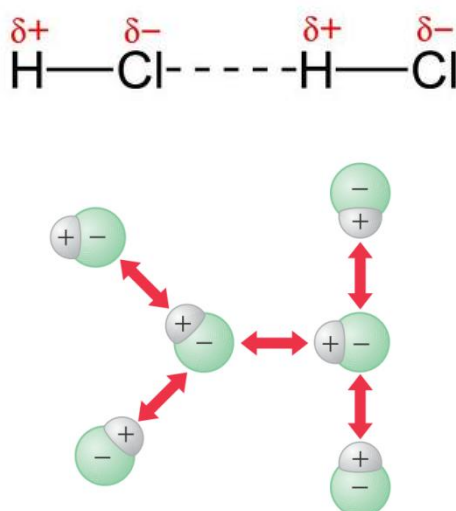


Figura 2: Atração entre moléculas de cloreto de hidrogênio.

Fonte: FELTRE, Ricardo. Química - vol.1. Pag. 178

Em consequência da interação de dipolo – dipolo, as moléculas polares estão mais fortemente agregadas umas às outras do que as moléculas não polares, de análogo peso molecular; essa diferença entre as intensidades das forças intermoleculares, num e noutro caso, reflete-se nas propriedades físicas dos respectivos compostos.

Um tipo de atração dipolo-dipolo é a ligação de hidrogênio. Este fenômeno será estudado adiante de uma forma mais detalhada por se tratar do tema de investigação deste trabalho.

Já que os compostos apolares também podem ser encontrados no estado sólido, concluímos que deve existir entre eles algum tipo de força intermolecular. Estas interações atrativas são denominadas de interações de Van der Waals. Vamos considerar a molécula de metano (CH_4), sendo sua distribuição média de cargas simétrica acarretando em um momento de dipolo molecular nulo. No entanto, os elétrons movimentam-se e, é provável que, em um determinado instante, a distribuição de carga se apresente deformada, relativamente à distribuição média simétrica; produz-se, por consequência, nesse instante, um pequeno dipolo momentâneo ou transiente, que deverá afetar a distribuição eletrônica de outra molécula de metano que se encontre na vizinhança desta. O polo negativo tende a repelir elétrons, enquanto o polo positivo tende a atraí-los. O dipolo da primeira molécula induz, portanto, um dipolo de orientação oposta na segunda, de acordo com a ilustração da Figura 3.

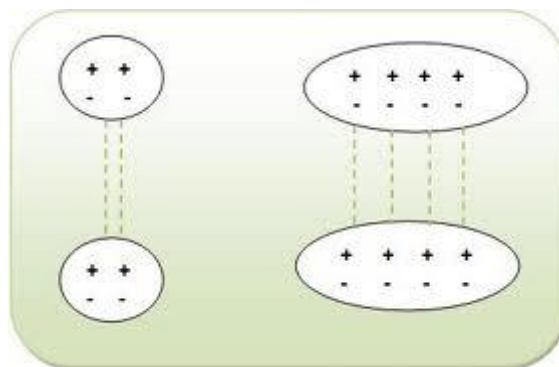


Figura 3: Atração entre moléculas apolares.

Fonte: http://webeduc.mec.gov.br/portaldoprofessor/quimica/cd1/conteudo/aulas/1_aula/aula.html.

Acessado em 20/05/13

Embora os dipolos momentâneos e os induzidos variem constantemente, o resultado final é a existência de uma atração entre as duas moléculas.

Estas forças de van der Waals têm raio de ação muito curto; atuam unicamente entre as regiões de uma e outra molécula, que se encontre em íntimo contato mútuo, quer dizer, atuam apenas entre as superfícies das moléculas.

1.3 Ligação de Hidrogênio

Podemos dizer que um átomo de hidrogênio serve de ponte entre dois átomos eletronegativos, unindo-se a um dos átomos via ligação covalente e ao outro átomo através de forças essencialmente eletrostáticas. Quando o átomo de hidrogênio liga-se a um átomo eletronegativo, a nuvem eletrônica do par de elétrons compartilhado encontra-se consideravelmente deslocada para o átomo eletronegativo, deixando o núcleo de hidrogênio descoberto. A carga positiva do núcleo de hidrogênio é atraída pela carga negativa de um átomo eletronegativo de uma segunda molécula. Neste contexto, dentre os vários critérios para classificar a força da ligação de hidrogênio, Pauling sugeriu um intervalo de 8 a 42 kJ mol⁻¹ como valores típicos para a energia de ligação de hidrogênio². Já, Pimentel e McClellan³ foram mais cautelosos e não especificaram um limite para a energia de ligação de hidrogênio. Por sua vez, Desiraju e Steiner⁴ e Jeffrey⁵ recomendam em seus livros limites entre 63 a 167 kJ mol⁻¹ para ligações de hidrogênio fortes, de 17 a 63 kJ mol⁻¹ para ligações médias e, menores do que 17 kJ mol⁻¹ para ligações de hidrogênio fracas. É importante ressaltar que limites semelhantes foram sugeridos por Emsley⁶. De acordo com a definição vigente da IUPAC⁷ não existe um limite inferior,

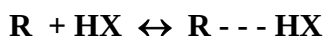
porém, o texto sugere um limite superior de 25 kJ mol^{-1} para a energia da ligação de hidrogênio. Seja qual for o critério empregado no contexto da energia da ligação de hidrogênio, geralmente este tipo de interação é mais fraca do que a ligação covalente, que possui energia compreendida aproximadamente entre $210 - 420 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁸. No entanto ela é muito mais intensa do que as demais atrações do tipo dipolo-dipolo⁸.

Ainda com respeito aos critérios de classificação das ligações de hidrogênio, em sua maioria, os primeiros trabalhos empregavam o conceito de que a distância entre os átomos X e Y, em um complexo de hidrogênio do tipo, X-H---R, deveria ser menor do que a soma dos respectivos raios de van der Waals de X, H e R⁹. Entretanto, Pauling³, Pimentel e McClellan¹⁰, Hamilton e Ibers¹¹ e Buckingham e Fowler¹² concluíram que o átomo de hidrogênio se encontra imerso na nuvem eletrônica de R e, que a distância entre X e R não deve ser afetada pela presença do átomo de hidrogênio. Este fato equivale a ignorar o átomo de H na formação da ligação de hidrogênio, sendo importante destacar que este ponto de vista prevaleceu por muito tempo. Em contrapartida, em seus recentes livros, Jeffrey¹³, Scheiner¹⁴ e Desiraju e Steiner¹⁵ destacam a inadequação deste critério. Mais recentemente, Arunan e colaboradores¹⁶ e Klein¹⁷ apontam que, independentemente de empregar os raios de van der Waals para confirmar ou descartar a formação de uma ligação de hidrogênio, podemos incorrer em conclusões errôneas em se tratando de comprimento de ligação de hidrogênio curto ou longo. Estudos realizados mostram que ligações de hidrogênio fortes, médias ou fracas, baseadas em métodos de densidade eletrônica apresentam forte correlação com o momento de dipolo da espécie doadora de próton, HX¹⁸. Estas sugestões são novas e ainda carecem de maior investigação. No entanto, na lista de critérios apresentada no manuscrito da IUPAC⁷, o uso dos raios de van der Waals, especialmente para átomos pesados, é completamente desencorajado. De fato, Bondi¹⁹ em seu artigo original recomendou que os raios de van der Waals devem ser usados somente para estimar volumes cristalográficos.

Em se tratando de interação do tipo ligação de hidrogênio, esta é uma interação inter ou intra molecular, que ocorre entre um hidrogênio deficiente de elétrons e uma região de alta densidade eletrônica²⁰. Recentemente, a IUPAC⁷ publicou um manuscrito onde se define ligação de hidrogênio como “*A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa e não covalente entre um átomo de hidrogênio deficiente de elétrons, presente em uma molécula HX ou em um fragmento molecular, e um receptor de próton, R, presente na mesma molécula ou em uma molécula diferente*”.

As espécies doadoras de próton apresentam um átomo eletronegativo ligado ao hidrogênio e tornando seu orbital molecular *sigma* antiligante, σ^* , deficiente de elétrons. Por sua vez, as espécies receptoras de próton correspondem à regiões moleculares de alta densidade eletrônica, que podem ser pares de elétrons não compartilhados, elétrons π de ligações insaturadas localizadas ou não (por exemplo, acetileno e benzeno, respectivamente), elétrons pseudo- π (como, por exemplo, no ciclopropano).

As ligações de hidrogênio são geralmente indicadas nas fórmulas por uma linha interrompida:



A ligação de hidrogênio intermolecular ocorre quando o grupo doador de próton em HX se associa a um grupo receptor de próton em R, sendo a estrutura resultante denominada de “complexo de hidrogênio”, $R \cdots HX$.

Podemos dividir as ligações de hidrogênio intermoleculares em duas classes:

- a) **USUAIS:** ocorre entre moléculas que contêm grupos O – H, N – H, H – F, por exemplo, para proporcionar um átomo de H com orbital molecular sigma antiligante deficiente de elétrons e átomos com pares de elétrons não compartilhados em heteroátomos como O, N, F, dentre outros². Nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8 são ilustrados alguns complexos de hidrogênio usuais. Nas moléculas de água a interação se dá entre os pares de elétrons não compartilhados do oxigênio e os átomos de hidrogênio deficientes de elétrons. De maneira semelhante, temos as interações nos exemplos das demais figuras. As linhas pontilhadas representam as interações por ligação de hidrogênio.

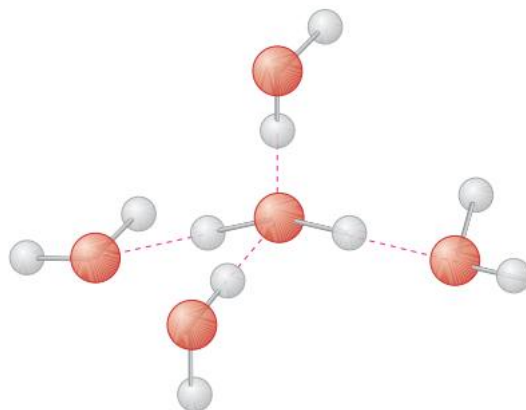


Figura 4: Ligações de hidrogênio entre moléculas da água.

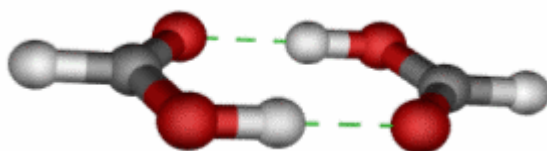


Figura 5: Ligações de hidrogênio entre moléculas de ácidos carboxílicos.

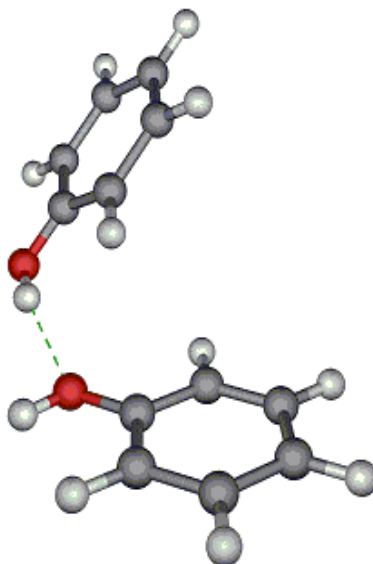


Figura 6: Ligações de hidrogênio entre moléculas de fenol.

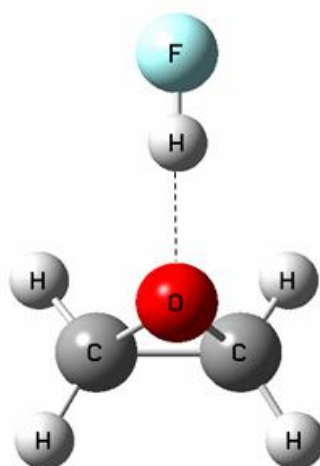
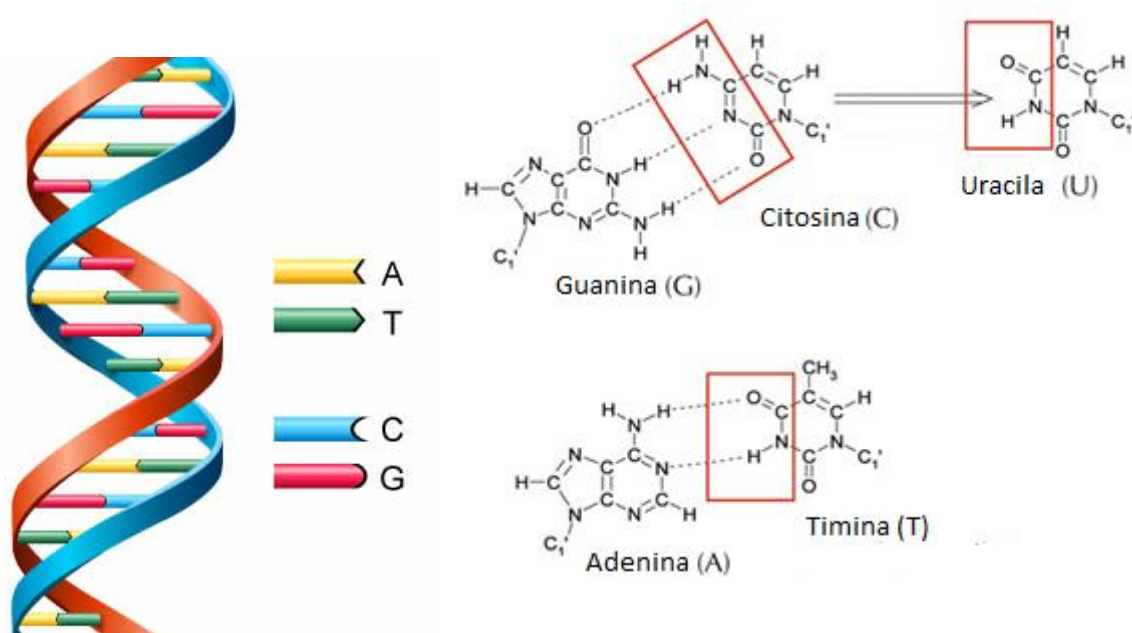


Figura 7: Ligação de hidrogênio entre a oxirana e HF.



<http://www.astrochem.org/sci/Nucleobases.php>

<http://www.scienceinschool.org/print/2331>

Figura 8: Ligação de hidrogênio presentes no DNA.

- b) **NÃO USUAIS:** Ocorrem entre moléculas que contêm átomos de hidrogênio deficientes de elétrons de regiões de densidade eletrônica do tipo π , localizadas ou não, e pseudo- π . Alguns exemplos podem ser visualizados nas estruturas das Figuras 9, 10 e 11.

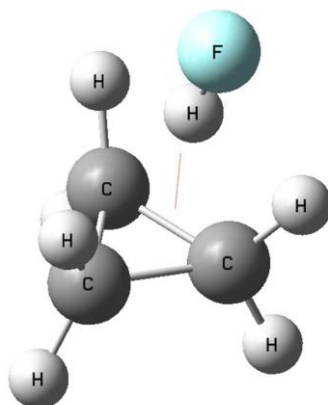


Figura 9: Ligação de hidrogênio entre a ligação pseudo- π do ciclopropano e HF.

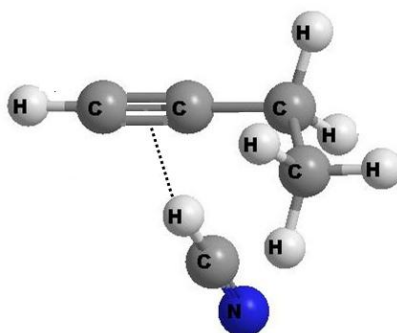


Figura 10: Ligação de hidrogênio entre elétrons π do butino e o HCN.

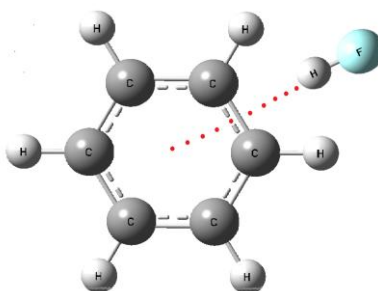


Figura 11: Ligação de hidrogênio entre os elétrons π deslocalizados do benzeno e o HF.

Neste trabalho, faremos um estudo comparativo entre as ligações de hidrogênio usuais e não usuais. Como sistemas usuais empregaremos o ácido cianídrico, HCN, como espécie receptora de próton devido ao par de elétrons não compartilhado no átomo de nitrogênio e as espécies HF, HCl, HCN e C_2H_2 . Como complexos de hidrogênio não usuais empregaremos o acetileno, C_2H_2 , como espécie receptora de próton devido à presença de elétrons π e as mesmas espécies doadoras de próton dos complexos de hidrogênio usuais.

Os dois tipos de complexos de hidrogênio podem ser ilustrados conforme estruturas da Figura 12, usual: $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$ e não usual: $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCN}$.

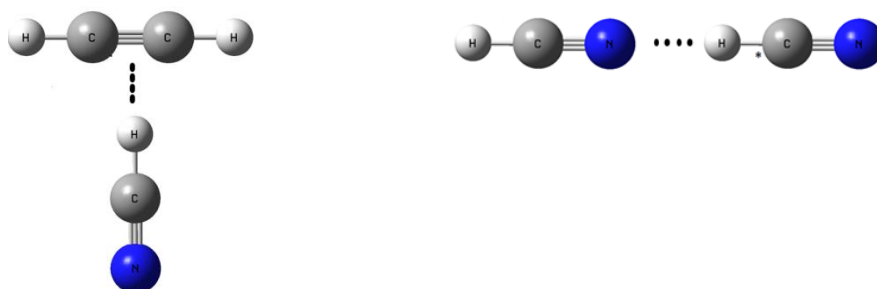


Figura 12. Ilustração das estruturas dos complexos de hidrogênio , não usual e usual,

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo teórico computacional empregando os níveis de cálculo MP2 e DFT a fim de estudar as principais mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais das espécies HF, HCl, HCN e HCCH devido a formação dos complexos de hidrogênio intermoleculares, não usuais e usuais, HCCH --- HX e HCN --- HX (X= F, Cl, CN e CCH), respectivamente.

2.2. Objetivos Específicos

Investigar as principais mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos monômeros devido a formação dos complexos de hidrogênio HCCH---HX e HCN---HX (X=F, Cl, CN e CCH), dentre as quais podem ser destacadas:

- a) a mudança do comprimento da ligação H-X;
- b) o fenômeno da transferência de carga intermolecular da molécula receptora de próton para a molécula doadora de próton;
- c) as mudanças no momento de dipolo dos monômeros após a formação da ligação intermolecular;
- d) o deslocamento do modo de estiramento H-X no espectro vibracional;
- e) o fator responsável pelo aumento pronunciado da intensidade do modo de estiramento H-X, se a carga corrigida ou o fluxo de carga;
- f) o surgimento de novos modos vibracionais;

Com respeito aos estudos empregando a QTAIM,

- g) avaliar os valores de densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação de hidrogênio, usual e não usual;
- g) avaliar os valores de densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica em HX, antes e após a formação da ligação intermolecular;
- h) a relação entre os valores de energia intermolecular e os valores de densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio;
- i) avaliar a relação entre os valores de deslocamento da frequência de estiramento da ligação HX, devido a formação da ligação intermolecular, e os valores de densidade eletrônica no BCP de HX;

O emprego dos estudos dos NBO's têm por objetivo:

- j) avaliar os orbitais que, efetivamente, são relevantes para os efeitos eletrônicos

CAPÍTULO 3:
METODOLOGIA

Neste trabalho, analisaremos as principais mudanças estruturais, eletrônicas e vibracionais nos monômeros após a formação da ligação intermolecular considerando os complexos entre acetileno e HX (HCCH---HX), denominados de complexos de hidrogênio do tipo T, e entre o ácido cianídrico e HX, denominados de complexos de hidrogênio lineares (HCN---HX), utilizando os cálculos DFT/B3LYP/6-311++G^{**} e MP2/6-311++G^{**}, com otimização completa de geometria.

Com o emprego do programa GaussView05²¹ foram construídas as estruturas dos compostos sob estudo. Utilizando os métodos quânticos computacionais DFT/B3LYP²² e MP2²³ com o conjunto de bases de Pople 6-311++G(d,p)²⁴, foram realizados os cálculos de otimização completa de geometria e dos espectros vibracionais harmônicos empregando o pacote computacional Gaussian 09²⁵.

Foram analisados também os valores de energia associados à formação da ligação de hidrogênio, ΔE , em função da capacidade doadora de próton de HX, com a finalidade de obter um melhor entendimento a respeito da tendência dos ácidos monopróticos, HX, em atuar como receptores de carga do tipo π e do tipo par não compartilhado das moléculas de acetileno (HCCH) e ácido cianídrico (HCN), respectivamente. É importante ressaltar que sobre os valores de energia intermolecular serão realizados dois tipos de correções, a correção do erro de superposição do conjunto de base²⁶⁻²⁷, BSSE, empregando o método da “counterpoise” de Boys e Bernardi²⁸ e a correção da energia vibracional do ponto zero, ZPVE.

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM²⁹, foi empregada a fim de caracterizar a formação da ligação de hidrogênio intermolecular através da análise da densidade eletrônica dos átomos envolvidos na formação da ligação. Para isso foi utilizado o programa AIM2000 1.0³⁰ que forneceu os valores da densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica, além dos grafos moleculares.

Como última etapa do trabalho, porém não menos importante que as anteriores, foram realizados os cálculos dos orbitais naturais de ligação, NBO, empregando o programa NBO 6.0³¹.

CAPÍTULO 4: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Equação molecular de Schrödinger.

Quando estamos interessados em descrever propriedades físicas e químicas de átomos ou moléculas, recorreremos à mecânica quântica. O ponto de partida de toda a descrição quântica de um sistema qualquer está na utilização da equação de Schrödinger.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (01)$$

Nesta equação, Ψ é a função de onda, m é a massa da partícula, $\hbar$ é a constante de Planck e V é o potencial na qual a partícula está se movendo. Se o potencial V não for função do tempo, a equação de Schrödinger pode ser simplificada através da separação de variáveis. Assim, a função de onda pode se escrita como o produto de uma função espacial e uma função do tempo. Na sua forma independente do tempo, esta equação é escrita conforme a equação (2):

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (02)$$

onde, $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano que é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V} \quad (03)$$

para o sistema molecular com energia total E e sendo Ψ a função de onda molecular. A solução desta equação, ou seja, a função de onda fornece todas as informações necessárias para o estudo das propriedades microscópicas da molécula. Porém, a solução dessa equação para sistemas atômicos e moleculares multieletrônicos não é fácil e para esse fim, sem exceção, precisamos recorrer a métodos de aproximação e técnicas numéricas. Os resultados dependem das aproximações dos métodos usados para a molécula. O objetivo deste capítulo é uma breve introdução aos métodos teóricos

usados neste trabalho para a resolução da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos fornecendo suas propriedades físico-químicas.

4.2 Operador Hamiltoniano

O operador Hamiltoniano para um sistema multieletrônico é dado pela soma dos operadores energia cinética e energia potencial do sistema sob investigação. Neste sistema os elétrons são tratados individualmente, enquanto o núcleo é tratado como uma única partícula. Portanto, o operador Hamiltoniano pode ser descrito como:

$$\hat{H} = \hat{E}_C + \hat{V} \quad (04)$$

onde, a energia cinética é obtida pelo somatório de todas as energias cinéticas do sistema

$$\hat{E}_C = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{\nabla^2}{m_k} \quad (05)$$

e, a energia potencial é dada pela interação de cada par núcleo (+Ze) e elétron (-e) do sistema, sendo Z é o número de prótons tratados como uma única partícula.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{j>k} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (06)$$

onde:

Δr_{jk} corresponde a distância entre as duas partículas,

e_j e e_k são as cargas nas partículas j e k.

Cada elétron possui carga (-e), enquanto que o núcleo tem carga (+Ze). Logo:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_i^N \sum_l^M \frac{Z_l e^2}{\Delta r_{il}} + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} + \sum_l^M \sum_{l>j}^M \frac{Z_l Z_j e^2}{\Delta r_{lj}} \right] \quad (07)$$

onde estão representadas, respectivamente, a atração elétron – núcleo, a repulsão elétron – elétron e a repulsão núcleo – núcleo.

As equações fundamentais da mecânica quântica, geralmente são expressas em unidades atômicas, eliminando as constantes e simplificando as equações:

Unidade de comprimento – raio de Bohr (a_0).

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0,52917725 \text{ \AA} \quad (08)$$

Unidade atômica é definida como sendo o valor da repulsão entre dois elétrons separados pela distância de um Bohr.

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0} = 627,5095 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 2625,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (09)$$

As massas também são especificadas em termos da massa de um elétron ($m_e = 1$)

4.3 Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

Para superar as dificuldades da resolução do operador hamiltoniano de sistemas multieletrônicos a aproximação de Born-Oppenheimer³² consiste em separar os movimentos dos elétrons do movimento dos núcleos de um átomo ou sistemas moleculares. Essa separação é possível devido ao fato de que os elétrons são muito mais leves em comparação aos núcleos e, portanto, a velocidade dos elétrons é bem maior que a dos núcleos. Assim, a qualquer movimento do núcleo, os elétrons se rearranjam "instantaneamente," nos permitindo considerar os núcleos fixos, para o movimento eletrônico³³⁻³⁴. Com isso podemos escrever o Hamiltoniano do sistema total (em unidades atômicas) e depois separá-los da seguinte forma.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B > A}^M \frac{1}{r_{AB}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (10)$$

Onde $\hat{T}_e$ é o operador energia cinética dos elétrons, $\hat{T}_n$ é o operador energia cinética dos núcleos, $\hat{V}_{e-n}$ o operador energia potencial de atração elétron e núcleo, $\hat{V}_{e-e}$ o operador energia potencial de repulsão elétron e elétron e $\hat{V}_{n-n}$ o operador energia potencial de repulsão núcleo e núcleo, Z_A carga nuclear total, r_{iA} a distância

entre o elétron i e o núcleo A , r_{AB} corresponde a distância entre os núcleos A e B e r_{ij} a distância entre os elétrons i e j .

Com a aproximação de Born-Oppenheimer podemos escrever a função de onda total na forma de dois fatores:

$$\psi(r_i, r_A) = \psi_e(r_i; \{r_A\}) X_n(r_A) \quad (11)$$

Onde $\psi_e(r_i/r_A)$ é a parte eletrônica de função de onda que descreve o movimento eletrônico que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas r_i e parametricamente das coordenadas nucleares r_A . Por outro lado, essa aproximação considera os seguintes pontos a respeito no Hamiltoniano: (i) a energia cinética do núcleo, T_n pode ser desprezado; (ii) A repulsão núcleo-núcleo, V_{n-n} pode ser considerado como constante. Com isso, os termos T_n e V_{n-n} podem ser removidos do Hamiltoniano total (Eq. 10) dando origem à expressão para o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

Sendo assim, a equação de Schrödinger eletrônico pode ser escrita como:

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) = E_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) \quad (13)$$

onde E_e é a energia eletrônica do sistema, que também depende parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, $E_e \equiv E_e(\{r_A\})$. A partir daí, podemos obter a energia total, E_T considerando a energia eletrônica acrescida da energia potencial de interação núcleo-núcleo constante V_{n-n} . Como uma constante adicionada ao Hamiltoniano que somado com o autovalor, não alterando a autofunção, podemos escrever:

$$E_T(\{r_A\}) = E_e(\{r_A\}) + \hat{V}_{n-n} = E_e(\{r_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{1}{r_{AB}} \quad (14)$$

Assim a aproximação de Born-Oppenheimer nos permite resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando estes últimos fixos. Subsequentemente podemos resolver a equação de Schrödinger para o movimento nuclear considerando-se a influência eletrônica como um potencial dependente das posições nucleares. Logo, o Hamiltoniano para o movimento nuclear pode ser escrito como:

$$H_n = \hat{T}_n + (E_e + \hat{V}_{n-n}) = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_T(\{r_A\}) \quad (15)$$

A solução, $\Phi_n(r_A)$, da equação de Schrödinger nuclear,

$$H_n \phi_n(r_a) = E_n \phi_n(r_a) \quad (16)$$

Descreve a vibração, a rotação e a translação da molécula, enquanto $E_n \equiv E$ é a aproximação de Born-Oppenheimer para a energia total da equação 14 inclui energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A função $E_e(\{r_A\})$, por outro lado, constitui a superfície da energia potencial sobre o qual os núcleos se movimentam.

4.4 Aproximações de Hartree-Fock (HF)

A maior dificuldade de se resolver a equação de Schrödinger é a repulsão inter-eletrônica presente na equação 7. Para isto foi feita uma aproximação da densidade de probabilidade para os elétrons de um determinado sistema ($\Psi\Psi^*d\tau$). A teoria do orbital molecular (MO), descreve a função de onda multieletrônica e multinuclear, Ψ , a partir da combinação linear de orbitais monoelétrônicos e multicêntricas. Feito isto, é possível transformar sistemas multi-eletrônicos na soma de sistemas mono-eletrônicos.

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \phi_3(3) \dots \phi_n(n) \quad (17)$$

Com a resolução desta função Hartree encontrou soluções numéricas bastantes satisfatórias, no entanto este método não leva em consideração dois aspectos importantes, a anti-simetria das funções de onda e a indistinguibilidade do elétron.

É necessário considerar o momento de spin eletrônico, o que não foi feito até agora pois o mesmo não faz parte da resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Este número quântico se faz necessário, pois o mesmo está associado as propriedades magnéticas dos elétrons.

A função assimétrica foi proposta por Vladimir Fock, que fez a combinação dos orbitais moleculares como um determinante.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \cdots & \Psi_N(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \cdots & \Psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(N) & \Psi_2(N) & \cdots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (18)$$

N é o número total de elétrons ocupando N spin-orbitais e $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator normalização da função de onda, conhecido como determinante de Slater, que não especifica qual elétron está em qual orbital. A troca de coordenada de dois elétrons quaisquer, o que corresponde à troca de duas linhas do determinante, tem como resultado a troca do sinal da função de onda, satisfazendo deste modo a anti-simetria da função de onda.

4.5 A energia de correlação eletrônica

O método de Hartree-Fock, embora muito útil, tem certas limitações. Neste método, a função de onda que descreve o sistema molecular é representada por um único determinante de Slater enquanto uma função de onda anti-simétrica geral deve ser escrita em termo de um conjunto completo de determinantes³⁵. Dentro desta aproximação, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo chamado potencial auto-consistente, que considera suas interações com outros elétrons através de uma média, mas os detalhes de interações entre cada par de elétrons não estão sendo considerados, ou seja, a interação elétron-elétron é tratada de forma média. Assim uma pequena parte da energia total não é obtida dentro do método de HF, mesmo com o melhor determinante de Slater.

Esta pequena parte da energia total do sistema corresponde à energia de correlação, e é definida como a diferença entre a energia exata e a melhor energia de que se pode obter com o método de HF, ou seja, energia de HF usando uma base completa que contém um número infinito de funções de base³⁶:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (19)$$

Embora a energia de correlação seja frequentemente pequena em comparação a energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irreais³⁷. A obtenção da energia de correlação de forma sistemática é conseqüentemente a descrição correta do processo físico e químico e o desafio central dos cálculos “ab initio” atômicos e moleculares para o estado estacionário.

Existem alguns métodos para determinar a energia de correlação, conhecidos em geral como métodos pós-HF.

4.6 Teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT)

O método ab initio descrito até aqui sempre começa com a aproximação HF, em que as equações HF são primeiro resolvidas para obter spin-orbitais, que podem ser usados para construir funções de estado de configuração. Esses métodos são largamente usados pelos químicos quânticos atualmente. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos.

Uma abordagem muito usada pelos químicos para incluir a correlação eletrônica é a teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT)³⁸.

Qualitativamente, a teoria de MPPT adiciona ordens maiores de excitações à teoria de HF como uma correção não iterativa através do conceito de determinantes substituídos (ou *determinantes excitados*), usando as técnicas da teoria de perturbação de muitos corpos.

O conceito de determinantes substituídos (ou determinantes excitados) é o seguinte: em um cálculo SCF, realizado com um conjunto de k funções de base, obtém-se um total de $2k$ spin-orbitais molecular, dos quais somente os N spin-orbitais de menor energia são incluídos no determinante HF. Estes são chamados spin-orbitais ocupados, os $2k - N$ restantes são os spin-orbitais virtuais. Um determinante substituído é construído trocando-se um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais. Φ_a^r indica um determinante, em que o spin-orbital ocupado foi substituído pelo spin-orbital virtual r . Um determinante deste tipo é chamado simplesmente substituído. De mesma

forma, Φ_{ab}^{rs} indica um determinante onde os spin-orbitais ocupados a e b formam substituídos pelos spin-orbitais virtuais r e s . Determinantes destes tipos são denominados duplamente substituídos³⁸. Determinantes com substituições de ordem superiores são construídos de forma análogas. Para completar a idéia, observa-se que os determinantes substituídos também são autofunções de Hamiltoniano de Hartree-Fock,

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (20)$$

Onde F é o operador de Fock, i é a soma sobre os elétrons do sistema e N é o número de funções de base.

O operador de Fock para um elétron pode ser escrito da seguinte forma

$$f(i) = h(i) + v^{HF}(i) \quad (21)$$

Onde, $h(i)$ é o Hamiltoniano do caroço, que é a soma da energia cinética e potencial devido a atração núcleo – elétron e $v^{HF}(i)$ é um potencial médio e é dado pela integração dos outros spi-orbitais ocupados.

A teoria da perturbação é baseada na divisão do Hamiltoniano em duas partes:

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (22)$$

A qual H_0 tem solução exata. λV é a perturbação aplicada a H_0 , que, na verdade, é uma correção assumidamente muito pequena em comparação a H_0 . Onde H' é uma pequena perturbação a H_0 , sugere que a função de onda perturbada e a energia podem ser expressas como uma série de potenciais em H' . A maneira usual de escrever a série é em termos do parâmetro λ :

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (23)$$

Substituindo a função de onda perturbada e a energia em equação (22), de Schrödinger temos:

$$(H_0 + \lambda H')(\chi^{(0)} + \lambda \chi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) \quad (24)$$

Depois da expansão dos produtos, nós podemos igualar o coeficiente de cada lado da equação para cada potência de λ , levando a uma série de relações, representando sucessivas ordens superiores de perturbação. Abaixo as primeiras três equações (após alguns rearranjos), correspondendo as potências 0, 1 e 2 de λ :

$$\begin{aligned} H_0 \psi^{(0)} &= E^{(0)} \psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)}) \psi^{(1)} &= (E^{(1)} - H') \psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)}) \psi^{(2)} &= (E^{(1)} - H') \psi^{(1)} + E^{(2)} \psi^{(0)} \end{aligned} \quad (25)$$

Até agora, apresentamos somente os resultados de teoria da perturbação geral, já conhecida como a teoria da perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TP-RS). Nós iremos agora para o caso particular da teoria da perturbação de Moller-Plesset (TP-MP) usada no estudo de estrutura eletrônica das moléculas. Aqui, o Hamiltoniano não-perturbado é definido como a soma de operadores de Fock, F , definido na Eq. 20.

$$H^0 = \sum_{i=1}^n F(i) \quad (26)$$

Note-se que a soma em i é sobre os elétrons do sistema. O determinante de Hartree-Fock e todos os determinantes substituídos são autofunções de H^0 .

Consideremos, por exemplo, o caso de Φ_a^r . Como o spin-orbital a foi removido e o spin-orbital r foi incluído em seu lugar, temos:

$$H^{(0)} \phi_a^r = \left(\sum_c \epsilon_c - \epsilon_a + \epsilon_r \right) \phi_a^r \quad (27)$$

Analogamente:

$$H^{(0)}\phi_{ab}^{rs} = \left(\sum_c \epsilon_c - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s \right) \phi_{ab}^{rs} \quad (28)$$

E assim por diante. Então o conjunto completo das autofunções do operador H^0 , que podem ser geradas a partir de um dado conjunto de funções de base, é constituído do determinante HF mais os determinantes substituídos. Portanto, as operações perturbativas na energia e na função de onda para um sistema de muitos elétrons podem ser obtidas a partir destes determinantes.

A definição do hamiltoniano não-perturbado, dado pela Eq. 20, implica na perturbação

$$V = H - H^0 = \sum_i h(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i F(i) \quad (29)$$

Ou

$$V = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (30)$$

Onde:

$$v^{HF}(i) = \sum_c [J_c(i) - K_c(i)] \quad (31)$$

O primeiro termo de V dá a interação elétron-elétron exata, enquanto o segundo conta com esta interação duas vezes na forma de uma média. Portanto V tem o papel de corrigir a contagem dupla da interação elétron-elétron em H^0 e, ao mesmo tempo, dar uma descrição detalhada das interações individuais entre os elétrons³⁹.

A Teoria de Perturbação de Moller – Plesset é um dos métodos mais populares ao considerar a inclusão de correlação eletrônica e está implementado em diversos códigos computacionais.

4.7 Conjuntos de funções de base

Escolher um conjunto de função de base, ou simplesmente, base adequada para o sistema alvo é fundamental para nos fornecer resultados favoráveis de cálculo quântico. Muitas pesquisas já foram feitas para construir e experimentar vários tipos de bases para cálculos *ab initio*.

Temos hoje dois tipos de funções para representar um conjunto de base para os cálculos de sistemas atômicas e moleculares. Um dos conjuntos de funções centrada no núcleo atômico é conhecido como orbital tipo Slater (STO)⁴⁰, representa um decaimento exponencial do tipo $e^{-\xi r}$ onde r é a distância ao núcleo:

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\xi r} \quad (32)$$

Onde ξ é um parâmetro que deverá ser ajustado em função de algum critério previamente definido. Esse parâmetro define a largura dos orbitais (quando o valor de ξ for grande significa uma função localizada para ξ de valor pequeno significa uma função difusa). Os expoentes a , b e c definem o momento angular: $L = a + b + c$

Existe outra classe de função muito utilizada em cálculos moleculares que decai com o quadrado da distância do núcleo atômico, $e^{-\xi r^2}$, chamado função tipo gaussiana:

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\xi r^2} \quad (33)$$

A utilização de um desses tipos ou outro depende muito da natureza do problema e da abordagem. Por exemplo, funções STO não permitem uma solução analítica e rápida das integrais de dois elétrons de mais de um centro que é comum em sistemas moleculares. Por outro lado, o produto de duas ou mais funções gaussianas é sempre uma função gaussiana. Dessa forma, o uso de função gaussiana facilita bastante a resolução das integrais multidimensionais nos cálculos de estrutura eletrônica das moléculas. Por isso, para sistemas atômicos ou para cálculos moleculares semi-empíricos são utilizadas bases STO enquanto para cálculos *ab initio* de moléculas poliatômicas, quase sempre são utilizadas bases GTO⁴¹.

O conjunto de funções de base desenvolvido no ambiente atômico não leva em consideração distorções da nuvem eletrônica, característica de sistemas multicêntricos.

Uma prática frequente para descrever mais adequadamente propriedades moleculares é acrescentar funções extras aos conjuntos de funções de base primitivas. Estas funções extras são de dois tipos: i) funções de polarização e ii) funções difusas. As funções de polarização para um dado átomo são funções gaussianas com momento angular acima de momento angular máximo daquele átomo livre. Por exemplo, para o átomo de hidrogênio uma função de base convencional incluiria só mente funções do tipo s ($l=0$), para o átomo de carbono, $l=1$. A inclusão de funções de polarização para hidrogênio e carbono corresponderia à inclusão de funções do tipo p e d , respectivamente. A notação que caracteriza a inclusão de funções de polarização é o símbolo (p) para a inclusão de orbitais tipo p e (d) para a inclusão de orbitais tipo d . As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções das nuvens eletrônica em moléculas ou aglomerados moleculares. Por outro lado, as funções difusas ($++$) são as funções gaussianas acrescentados na base original que são de mesmo tipo das funções já existentes na região de valência do átomo, mas com os valores de expoente menores do que os de qualquer função já presente na base. Este tipo de função é necessário para o cálculo de propriedades de ânions, moléculas com par isolados de elétrons, formação de ligação de hidrogênio, estados excitados, entre outros. A inclusão de funções difusas na base é indicada pelo símbolo ($+$) significando que funções difusas do tipo s e p são adicionadas aos átomos pesados, e ($++$) significa que funções difusas do tipo s também são adicionadas ao átomo de H.

Quando empregamos o conjunto de função de bases, estas geralmente estão concentradas sobre os átomos que as originam, e cada átomo pode ser representado por um conjunto de funções idênticas ou diferentes entre si. A proximidade entre as espécies envolvidas na formação do complexo intermolecular leva a um erro na energia de interação oriundo na superposição de base, chamado BSSE⁴². O valor do BSSE é obtido pela diferença entre a energia corrigida e a calculada inicialmente ΔE :

$$BSSE = \Delta E' - \Delta E \quad (34)$$

Neste trabalho, empregamos os conjuntos de funções-base: 6 – 11++G(d,p)

- **6** - seis funções gaussianas contraídas para descrever os orbitais de caroço.
- **11** - funções gaussianas expandidas para descrever a parte de valência externa
- **++** - são incluídas funções difusas para todos os átomos do sistema, inclusive os átomos de hidrogênio;

- 3 - três funções gaussianas expandidas para descrever a parte de valência interna
- **(d,p)** – são sendo incluídos orbitais “d” nos heteroátomos e orbitais “p” nos átomos de hidrogênio.

4.8 Teoria do Funcional da Densidade

A proposta da Teoria de Funcional de Densidade (DFT) é obter as propriedades do estado fundamental das moléculas sem a necessidade da função de onda multieletrônica. Para isso, Hohenberg e Kohn⁴³ demonstraram a importância da densidade eletrônica para esse propósito. Para estabelecer a dependência da densidade com a energia, dois importantes teoremas estabelecidos por Hohenberg-Kohn foram fundamentais. O primeiro estabelece que existe uma relação unívoca entre todas as energias, incluindo a energia total e a densidade, ou seja, a energia é um *funcional* da densidade eletrônica: $E = E[\rho(\vec{r}, x)]$. O segundo teorema estabelece que, semelhantemente ao que acontece com a teoria dos orbitais moleculares para a função de onda, o funcional da densidade eletrônica também obedece ao formalismo do princípio variacional, ou seja, para uma densidade eletrônica aproximada $\rho'(\vec{r}, x)$ obtida pela integração sobre o número total de elétrons, $(\int \rho'(\vec{r}, x) d\vec{r} = N)$, a energia dada por essa densidade é sempre maior ou igual à energia obtida usando o funcional de densidade exato: $E_0[\rho'(\vec{r}, x)] \geq E_0[\rho(\vec{r}, x)]$, onde a notação “x” corresponde a um conjunto de configurações nucleares, uma vez que a densidade eletrônica na região de núcleo tende a zero.

A equação geral de Kohn-Sham para a energia eletrônica do estado fundamental obtida segundo a DFT pode ser escrita segundo a equação (35):

$$E[\rho(\vec{r}, x)] = \int \hat{U}^{\text{ext}} d(\vec{r}) + F[\rho(\vec{r}, x)] \quad (35)$$

onde, U^{ext} é o potencial externo e $F[\rho(\vec{r}, x)]$ é o funcional da densidade que é independente do potencial externo. Esses dois termos representam o desafio principal do formalismo da DFT: o potencial externo precisa ser calculado e a representação analítica para o funcional $F[\rho(\vec{r}, x)]$ ainda não é conhecida.

O potencial externo pode ser determinado a partir da densidade para, então, definir o Hamiltoniano e, a partir deste, a função de onda. Aparentemente o formalismo DFT é tão complicado quanto o formalismo utilizando orbitais moleculares para sistemas multieletrônicos. O sucesso do formalismo DFT provém da proposta de Kohn-Sham onde o funcional da energia cinética passou a ser calculado usando o mesmo formalismo do método Hartree-Fock. Dessa forma, de maneira semelhante ao método Hartree-Fock, aproximadamente 95% da energia exata é incluída na energia total, sendo a energia de correlação eletrônica considerada nos termos da DFT como sendo a energia de troca e correlação. Daí a expressão geral para a energia DFT ser a seguinte:

$$E_{\text{DFT}}[\rho(\vec{r}, x)] = \underbrace{T[\rho(\vec{r}, x)] + U_{ne}[\rho(\vec{r}, x)] + U_{ee}[\rho(\vec{r}, x)]}_{\text{clássicos}} + \underbrace{U_{xc}[\rho(\vec{r}, x)]}_{\text{quântico}} \quad (36)$$

onde $T[\rho(\vec{r}, x)]$ é o funcional de energia cinética dos elétrons, $U_{ne}[\rho(\vec{r}, x)]$ e $U_{ee}[\rho(\vec{r}, x)]$ são os funcionais energia potencial de atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron, respectivamente, e $U_{xc}[\rho(\vec{r}, x)]$ é o potencial de troca e correlação. Os três primeiros termos da equação (36) podem ser obtidos classicamente, enquanto que o potencial de troca e correlação é definido, no formalismo de Kohn-Sham, como a derivada funcional da energia de troca e correlação:

$$U_{xc}[\rho(\vec{r}, x)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r}, x)]}{\partial \rho(\vec{r}, x)} \quad (37)$$

O maior problema da DFT é obter uma representação adequada para o potencial de troca e correlação. Embora exista uma grande variedade de métodos e técnicas para a representação aproximada deste termo, o mais empregado é o método de Hartree-Fock-Slater⁴⁴. Uma vez conhecido o termo de troca e correlação, o procedimento para obtenção da energia é semelhante ao utilizando pelo método Hartree-Fock, ou seja, os coeficientes de um conjunto de orbitais ortogonais, chamado de orbitais de Kohn-Sham, são otimizados de modo a minimizar a energia total. Esses orbitais, inicialmente desconhecidos, podem ser determinados numericamente ou expandidos em um

conjunto de funções de base, de forma análoga ao que acontece no formalismo do método Hartree-Fock.

Uma das correções mais apropriada consiste na determinação da energia de troca e correlação através do gradiente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r}, x)$, denominada de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)⁴⁵, a qual gerou alguns funcionais bem conhecidos, tais como B88⁴⁶ e o funcional de Lee-Yan-Parr (LYP)⁴⁷, os quais são utilizados para parametrização de funcionais híbridos, tais como o B3LYP⁴⁸, empregado no presente trabalho.

4.9 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM³¹

A QTAIM³¹ (Quantum Theory Atoms in Molecules) é um modelo computacional proposto por Bader³⁰⁻⁴⁹, que é empregada para calcular parâmetros que determinam a estabilidade de uma molécula. Neste modelo os átomos são definidos na molécula em função da topologia da densidade eletrônica molecular. A densidade eletrônica que descreve o modo que a carga eletrônica está distribuída ao redor do núcleo, sendo assim, a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons no espaço molecular pode ser medida por difração de raio – X. A densidade eletrônica pode ser medida por linhas de contorno, como mostra a figura 13, onde podemos observar a distribuição da densidade eletrônica para a molécula do epóxido livre. A densidade é máxima na região mais próxima do núcleo e decai rapidamente à medida que se afasta, sendo assim ela é mais densa na proximidade do núcleo e mais difusa à medida que se afasta dele.

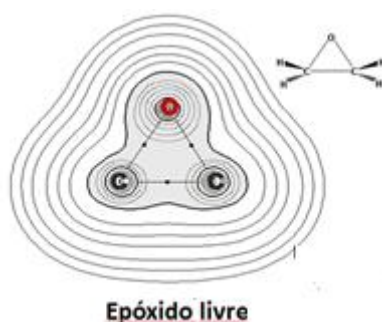


Figura 13: Distribuição da densidade eletrônica para a molécula do epóxido livre.

Como a densidade eletrônica é uma grandeza escalar, sua análise pode ser complicada no espaço tridimensional. Sendo assim a utilização do vetor gradiente, $\nabla\rho(\vec{r})$, que é a derivada da densidade eletrônica, é mais adequado, pois está associado a um valor e uma direção. Quando $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$, teremos a descrição dos núcleos atômicos, também chamado de ponto crítico ou atratores⁵⁰. A QTAIM trata também da formação da ligação química⁵³ utilizando um ponto localizado entre dois atratores, chamados de Pontos Críticos de Ligação (BCP – Bond Critical Point)⁵¹. Quando um ponto crítico, interliga dois atratores, admite-se que estes dois núcleos formam uma ligação química⁵² e sua localização é feita através do laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$). Onde não há mudança na densidade eletrônica, quando $\nabla^2\rho(r) < 0$, teremos uma interação compartilhada, ou seja, ligações covalentes e quando $\nabla^2\rho(r) > 0$, teremos uma interação de camada fechada, ou seja uma ligação de hidrogênio, que pode ser observado na figura 14.

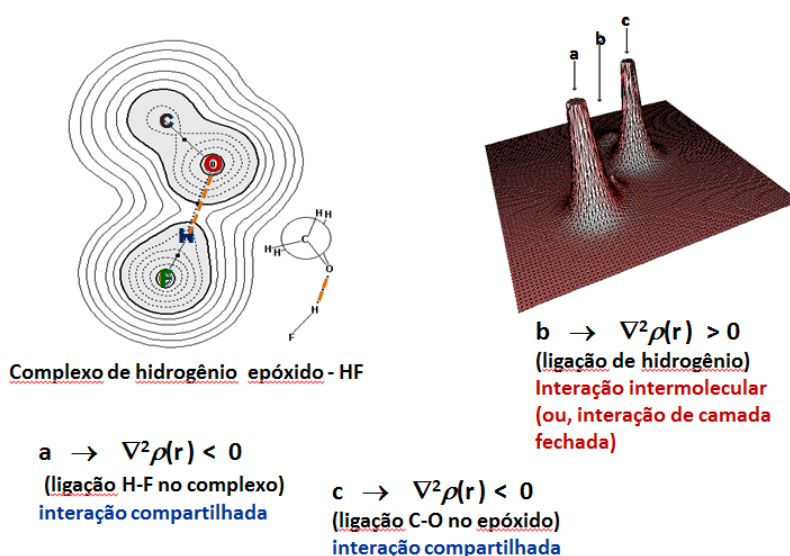


Figura 14: Densidade eletrônica para o complexo de hidrogênio epóxido – HF.

Neste trabalho faremos um estudo QTAIM, enfatizando a ligação de hidrogênio para os complexos, HCCH – HX e HCN – HX (X = F, Cl, CN e CCH).

4.10 – NBO (Natural Bond Orbitals)

A investigação dos orbitais naturais de ligação²¹ (do inglês “NBO Natural Bond Orbitals”), os quais podem fornecer dados importantes a respeito dos efeitos eletrônicos envolvidos em um sistema. Os NBO’s são orbitais localizados na molécula, ou seja,

orbitais existentes entre determinadas ligações diferentemente dos orbitais moleculares, os quais se estendem por toda molécula. A análise dos dados fornecidos pelos cálculos de NBO é centrada no caráter doador-receptor existente entre os diversos tipos de orbitais: sigma ligante (σ), sigma anti-ligante (σ^*), pi ligante (π), pi anti-ligante (π^*), pares de elétrons livres (PL), além de outros de menor importância tais como os orbitais de Rydberg⁵³ (RY) e os orbitais que envolvem elétrons mais internos (CR). As interações doador-receptor podem ocorrer via orbitais localizados entre átomos ligados (do inglês “Through Bond”⁵⁴), ou entre orbitais localizados em átomos não ligados (do inglês “Through Space”).

A figura abaixo descreve a interação de um orbital ocupado σ com um orbital desocupado σ^* para fornecer a energia perturbacional de segunda ordem, $E^2_{i,j}$.

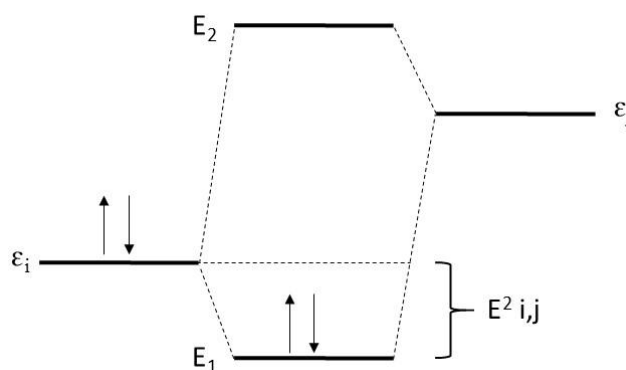


Figura 15: Interação hiperconjugativa doador-receptor, envolvendo um orbital ocupado i e um orbital desocupado j .

Para cada NBO doador (i) e receptor (j), a energia de estabilização $E^2_{i,j}$ associada com a deslocalização $i \rightarrow j$ é estimada segundo a expressão:

$$E^2_{i,j} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (38)$$

onde q_i é a ocupação do orbital doador, ϵ_i e ϵ_j são as energias dos orbitais i e j e $F(i,j)$ é o elemento fora da diagonal da matriz de Fock⁵⁵.

A grande vantagem deste método é a possibilidade de investigar as interações existentes entre os orbitais (ex. ligações de hidrogênio, complexações, estabilização

eletrônica, etc.). A descrição da estrutura molecular pela teoria NBO assemelha-se muito à descrição de Lewis (estruturas com ligações por pares de elétrons e pares de elétrons não ligantes). Desta forma fica mais fácil estudar efeitos eletrônicos por este método do que pelo método dos orbitais moleculares. Esta metodologia tem sido empregada com sucesso numa grande variedade de trabalhos publicados nos últimos anos⁵⁶.

Os orbitais naturais atômicos, servem para a análise da população natural, corrigindo a análise populacional de Mulliken a diagonal da matriz densidade na base dos orbitais atômicos da átomo A, nos fornece a população natural $q_i^{(A)}$ do orbital $\phi_i^{(A)}$.

$$q_i^{(A)} = \langle \phi_i^{(A)} | \hat{r} | \phi_i^{(A)} \rangle \quad (39)$$

Essa população satisfaz o princípio da exclusão de Pauli ($0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$) e da população atômica $q^{(A)}$, que é a soma do número total de elétrons.

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^{(A)} \quad , \quad N^{total \ de \ e-} = \sum_J^{átomos} q^{(J)} \quad (40)$$

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS DOS COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO HCCH-HX E HCN – HX (X = F, Cl, CN E CCH)

É importante destacar que a mudança mais importante no espectro vibracional harmônico dos monômeros diz respeito ao deslocamento do modo de estiramento de HX para valores de frequência mais baixos, sendo acompanhado de um aumento significativo de sua correspondente intensidade, causado pelo enfraquecimento da ligação HX⁵⁷⁻⁵⁸. Nas Figuras 16 e 17 podemos exemplificar essas mudanças para molécula de HF, antes e após a formação da ligação intermolecular, respectivamente. Podemos observar o deslocamento do modo de estiramento H-F para uma região de valor mais baixo de sua frequência de estiramento e um aumento considerável de sua intensidade. Na Figura 16 ilustramos o modo de estiramento de HF livre que ocorre em 4199 cm⁻¹, de acordo com os cálculos MP2/6-311++G(d,p). Na Figura 16 e 17, podemos visualizar um deslocamento do modo de estiramento de HF igual a 129 cm⁻¹, denominado de deslocamento *redshift*, com um aumento de intensidade de 3,7 km.mol⁻¹.

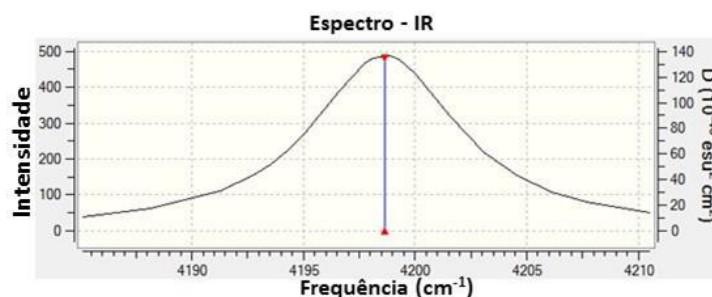


Figura 16: Modo de estiramento harmônico da molécula de HF livre obtido a partir de cálculos MP2/6-311++G(d,p).

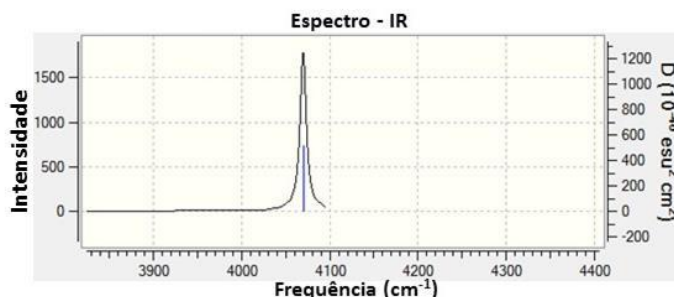


Figura 17: Modo de estiramento harmônico da molécula HF no complexo de hidrogênio HCCH---HF, obtido a partir de cálculos MP2/6-311++G(d,p).

5.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Usando o conjunto de base 6-311++G(d,p) nos níveis DFT/B3LYP e MP2, calculamos os comprimentos de ligação e determinamos os comprimentos de ligação intermoleculares, para moléculas HCCH, HCN e HX livres e para os respectivos complexos de hidrogênio HCCH---HX e HCN---HX. Na Figura 18 podemos visualizar os valores de comprimento de ligação para as moléculas livres. Em azul temos os valores em nível DFT/B3LYP, em vermelho os valores MP2, entre colchetes os valores experimentais.

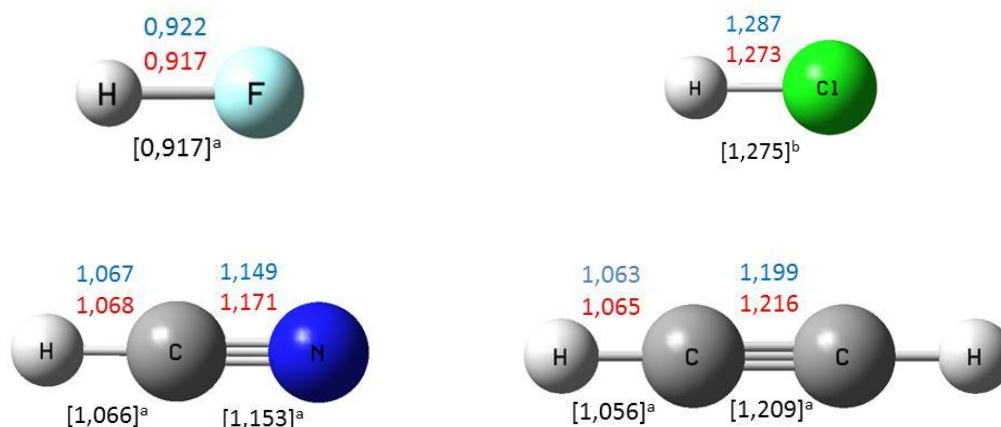


Figura 18: Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para as moléculas HX. ^aRef.[59]; ^bRef.[60]

*Unidade de comprimento de ligação em Angströms.

Nas Figuras 19 e 20 são ilustrados os complexos de hidrogênio HCCH---HF e HCN---HF, respectivamente, valendo a mesma correspondência de cores usada para as moléculas da Figura 18, apenas acrescentando que entre parênteses os valores correspondem aos incrementos nos comprimentos de ligação e às mudanças nos ângulos de ligação das moléculas HCCH, HCN e HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio.

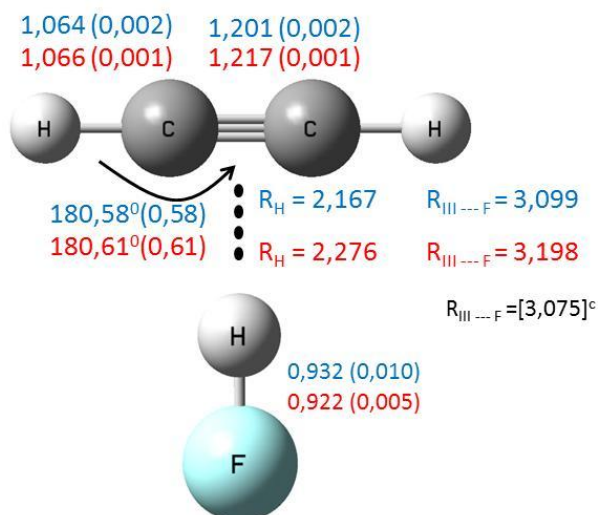


Figura 19: Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os complexos – T: HCCH --- HF. ^cRef.[61]

* Unidade de comprimento de ligação em Angströms.

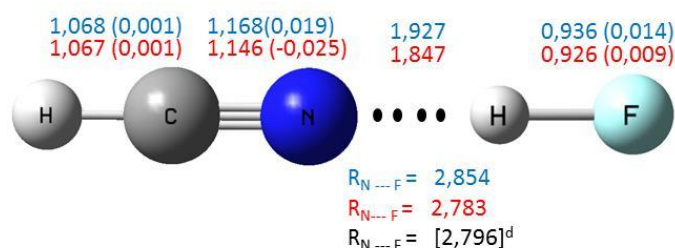


Figura 20: Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os complexos lineares HCN --- HF. ^dRef.[62]

* Unidade de comprimento de ligação em Angströms.

Podemos notar a partir das Figuras 18,19 e 20 que ocorre um aumento mais pronunciado no comprimento da ligação HF após a formação dos complexos de hidrogênio HCCH---HF e HCN---HF, a qual está associada diretamente à formação da ligação intermolecular. Para os demais comprimentos de ligação as mudanças estruturais podem ser consideradas negligenciáveis. A tendência dos incrementos nos comprimentos de ligação HX para ambos os tipos de complexos de hidrogênio, HCCH--HX e HCN---HX, considerando ambos os níveis de cálculo, DFT/B3LYP e MP2, pode ser visualizada nas Figuras 21 e 22:

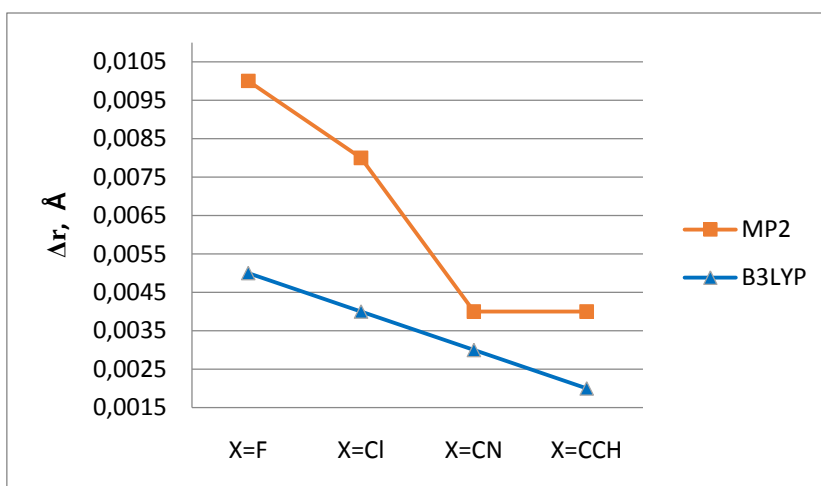


Figura 21: Valores MP2 e DFT/B3LYP para os incrementos no comprimento de ligação HX devido à formação dos complexos de hidrogênio HCCH---HX. Valores dos incrementos em Angströms.

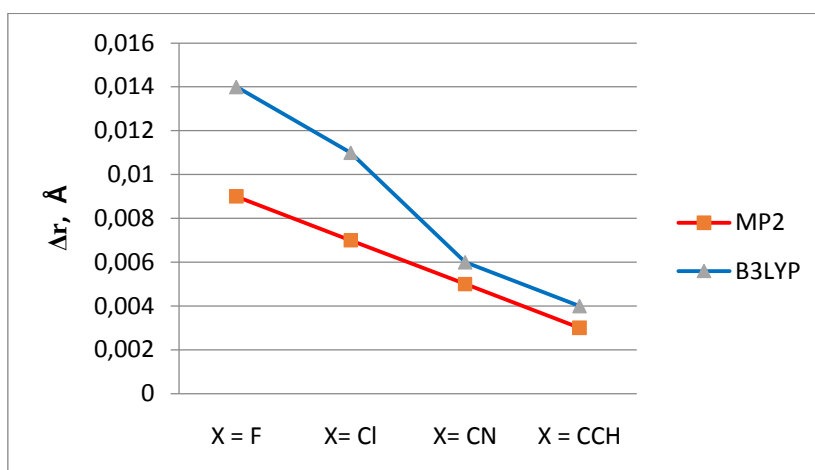


Figura 22: Valores MP2 e DFT/B3LYP para os incrementos no comprimento de ligação HX devido à formação dos complexos de hidrogênio HCN---HX. Valores dos incrementos em Angströms.

O aumento do comprimento de ligação HX é causado essencialmente pela transferência de carga da ligação insaturada na molécula de acetileno $\pi_{C\equiv C}$, para o orbital *sigma* antiligante no H de HX, σ^*_{H} , para o caso dos complexos HCCH---HX. Os valores dos incrementos em HX são da ordem de 0,002 Å - 0,005 Å e de 0,004 Å - 0,010 Å, respectivamente com os métodos MP2 e DFT/B3LYP, conforme Figuras 18 e 21 e dados da Tabela 1. Com respeito aos complexos lineares, HCN---HX, a transferência de carga se dá do orbital que contém o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio do ácido cianídrico (p_{nC_N}) para o orbital *sigma* antiligante, σ^*_{H} , no H de HX ocasionando um aumento nos comprimentos da ligação HX da ordem de 0,003 Å - 0,009 Å e de 0,004 Å - 0,014 Å, nos respectivos métodos MP2 e DFT/B3LYP, conforme Figuras 20 e 22 e dados da Tabela 1.

Resumindo, a tendência no aumento dos valores de comprimento de ligação HX é, em ambos os níveis de cálculo: $\delta r_{\text{H-F}} > \delta r_{\text{H-Cl}} > \delta r_{\text{H-CN}} > \delta r_{\text{H-CCH}}$, sendo os valores dos incrementos mais elevados para os complexos lineares do que para os complexos-T.

Tabela 1: Valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p), para os comprimentos de ligação nas moléculas livres HCCH, HCN e HX, para os complexos de hidrogênio HCCH---HX e HCN---HX e os correspondentes incrementos em H-X, devido a formação da ligação intermolecular. Valores de comprimento de ligação em Angströms.

	MP2			DFT/B3LYP			Exp.
	r_{HX}	$r_{\text{HX(HCCH---HX)}}$	δr_{HX}	r_{HX}	$r_{\text{HX(HCN---HX)}}$	δr_{HX}	r_{HX}
HF	0,917			0,922			0,917 ^a
HCl	1,273			1,287			1,275 ^b
HCN	1,068			1,067			1,066 ^a
HCCH	1,065			1,063			1,056 ^a
HCCH---HF	0,922	2,276	0,005	0,932	2,167	0,010	
HCCH---HCl	1,277	2,435	0,004	1,295	2,276	0,008	
HCCH---HCN	1,071	2,622	0,003	1,071	2,706	0,004	
HCCH---HCCH	1,067	2,881	0,002	1,067	2,845	0,004	
HCN---HF	0,926	1,847	0,009	0,936	1,927	0,014	
HCN---HCl	1,280	2,083	0,007	1,298	2,179	0,011	
HCN---HCN	1,074	2,239	0,005	1,073	2,294	0,006	
HCN---HCCH	1,068	2,458	0,003	1,067	2,421	0,004	

^aRef.[63] ; ^bRef.[64]

Outro aspecto a ser destacado diz respeito à perda de linearidade da molécula de acetileno após a formação do complexo de hidrogênio (complexo-T), figura 19, fato que nos leva a sugerir um aumento do caráter “p” na ligação insaturada C≡C.

Os valores de comprimento de ligação intermolecular, R_{H} , correspondem à distância entre o átomo de hidrogênio na molécula doadora de próton, HX, e ponto médio da ligação tripla na molécula de acetileno, para o caso dos complexos-T, HCCH---HX. Para os complexos lineares, HCN---HX, este valor corresponde à distância entre o átomo de hidrogênio em HX até o átomo de nitrogênio na molécula de ácido nítrico. Os resultados experimentais disponíveis foram obtidos empregando a espectroscopia de microondas com transformada de Fourier⁶⁵. De acordo com esta técnica é possível obter os valores de distância do átomo X, em HX, ao centro da ligação insaturada em HCCH (para HCCH---HX) e do átomo X ao átomo de nitrogênio em HCN (para HCN---HX). Podemos observar, de acordo com o gráfico da Figura 23, que as distâncias $R_{\text{N---X}}$ são

menores do que $R_{III\cdots X}$. Estes valores estão em boa concordância com os resultados experimentais, conforme dados da Tabela 2.

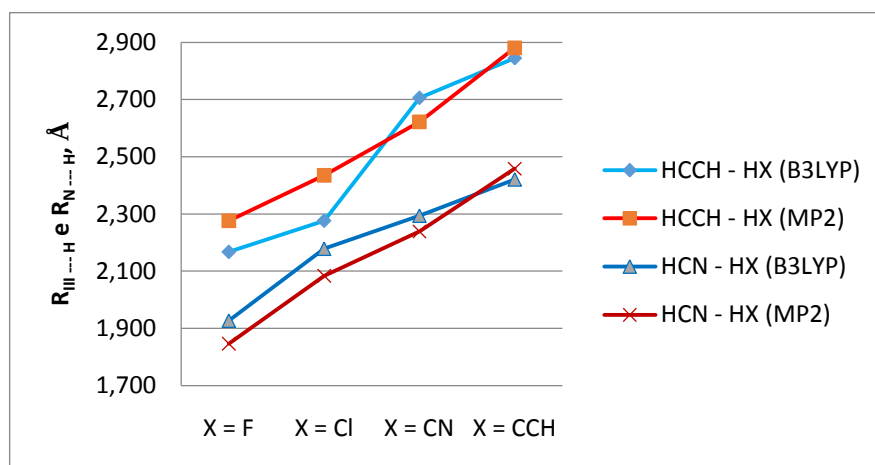


Figura 23: Comprimento da ligação de hidrogênio $R_{III\cdots H}$ e $R_{N\cdots H}$ nos complexos HCCH – HX e HCN – HX, respectivamente, empregando os métodos DFT/B3LYP e MP2, com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em Angströms.

Tabela 2: Valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p) para os comprimentos de ligação de hidrogênio em HCCH---HX e os correspondentes valores experimentais. Valores de comprimento de ligação em Angströms.

	MP2		DFT/B3LYP		Experimental
	$R_{III\cdots H}$	$R_{III\cdots X}$	$R_{III\cdots H}$	$R_{III\cdots X}$	$R_{III\cdots X}$
HCCH---HF	2,276	3,198	2,167	3,099	3,075 ^a
HCCH---HCl	2,435	3,731	2,276	3,553	3,699 ^b
HCCH---HCN	2,622	3,693	2,706	3,776	3,656 ^c
HCCH---HCCH	2,881	4,546	2,845	4,520	4,380 ^d

^aRef.[66]; ^bRef.[67]; ^cRef.[68]; ^dRef.[69]

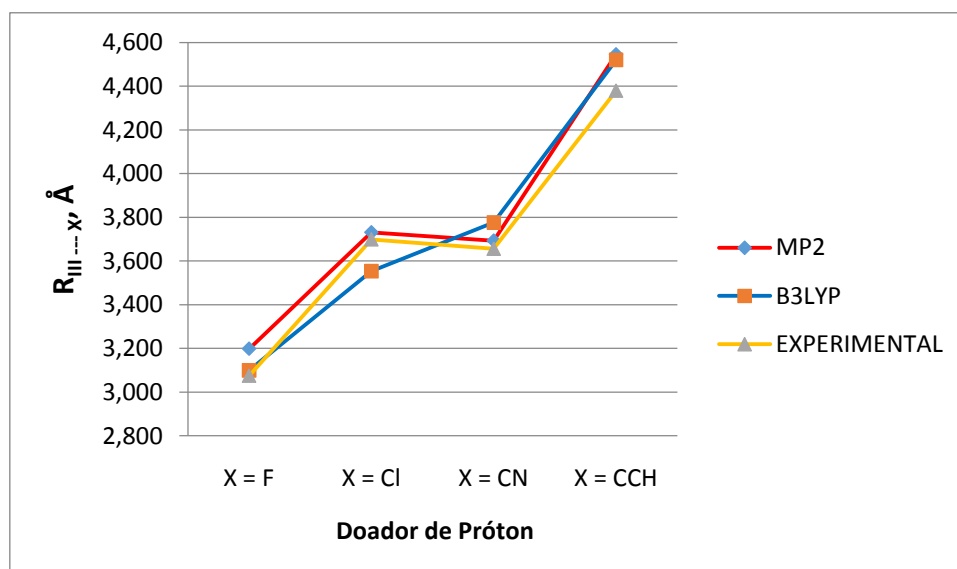


Figura 24: Gráfico com valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p) para os comprimentos de ligação de hidrogênio $R_{III \cdots X}$ e os correspondentes valores experimentais. Valores de comprimento de ligação em Angströms.

Tabela 3: Valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p) para os comprimentos de ligação de hidrogênio em $HCN \cdots HX$ e os correspondentes valores experimentais. Valores de comprimento de ligação em Angströms.

	MP2		DFT/B3LYP		Experimental
	$R_{N \cdots H}$	$R_{N \cdots X}$	$R_{N \cdots H}$	$R_{N \cdots X}$	$R_{N \cdots X}$
HCCH $\cdots$ HF	1,847	2,783	1,927	2,854	2,796 ^a
HCCH $\cdots$ HCl	2,083	3,381	2,179	3,459	3,405 ^b
HCCH $\cdots$ HCN	2,239	3,312	2,294	3,367	3,331 ^c
HCCH $\cdots$ HCCH	2,458	3,488	2,421	3,488	3,480 ^c

^aRef.[70]; ^bRef.[71]; ^cRef.[72]

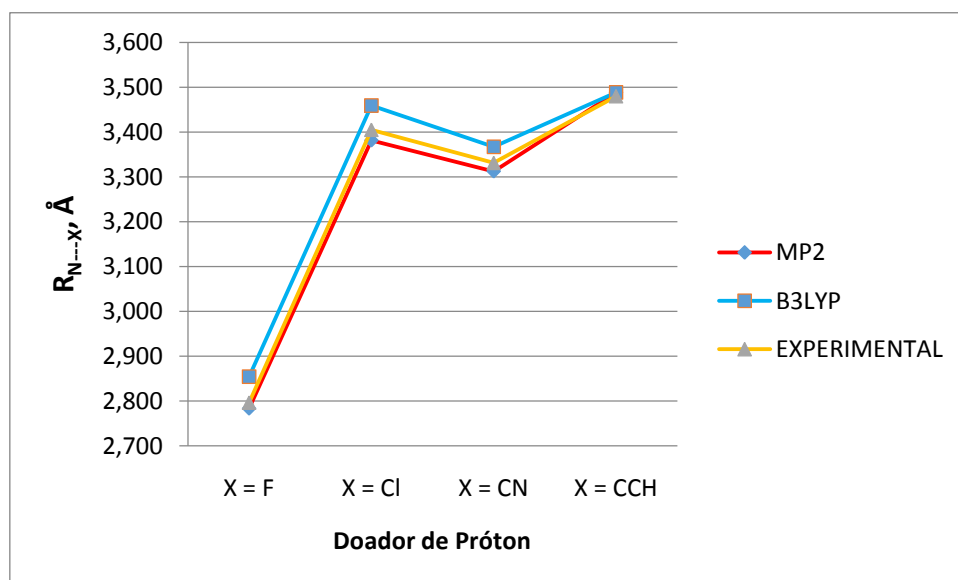


Figura 25: Gráfico com valores MP2 e DFT/B3LYP, 6-311++G(d,p) para os comprimentos de ligação de hidrogênio $R_{N \cdots X}$ e os correspondentes valores experimentais. Valores de comprimento de ligação em Angströms.

5.2 A ENERGIA DE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO E O ERRO DE SUPERPOSIÇÃO DO CONJUNTO DE BASE

A utilização de um mesmo conjunto de base para o cálculo das moléculas livres e seus complexos de hidrogênio, ocasionará uma energia total mais negativa do que deveria ser obtida, consequentemente um valor maior para a energia da ligação de hidrogênio. Este aumento é denominado de erro de superposição de base, BSSE.

A energia de ligação de hidrogênio dos complexos HCCH --- HX e HCN --- HX, estudados neste trabalho, com suas devidas correções, podem ser vistos nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Energia DFT/B3LYP/3-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os HCCH --- HX e as moléculas de HX, e a correção do erro de superposição do conjunto de base, BSSE.

Moléculas HX e Complexos HCCH - HX	Energias DFT/ B3LYP	Energias MP2
HCCH --- HF	-177,845855	-177,399138
HCCH	-77,356662	-77,113302
HF	-100,482383	-100,278892
ΔE	0,006810	0,006944
ΔE^{ZPVE}	0,004528	0,004832
BSSE	0,000471	0,00185
$\Delta E'$	0,004057	0,002981
$\Delta E' \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	10,6517	7,8266
HCCH --- HCN	-170,769647	-170,320844
HCCH	-77,356662	-77,113302
HCN	-93,454504	-93,171523
ΔE	0,002787	0,0000231
ΔE^{ZPVE}	0,001975	0,000795
BSSE	0,000156	0,001374
$\Delta E'$	0,001819	0,00217
$\Delta E' \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	4,775784	5,697335
HCCH --- HCl	-538,194478	-537,363126
HCCH	-77,356662	-77,113302
HCl	-460,834019	-460,244919
ΔE	-0,003797	0,004905
ΔE^{ZPVE}	0,002203	0,003544
BSSE	0,000489	0,001753
$\Delta E'$	0,001714	0,001789
$\Delta E' \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	4,500107	4,6970195
HCCH --- H ₁ C ₁ C ₂ H ₂	-154,714669	-154,229678

HCCH	-77,356662	-77,113302
H ₁ C ₁ C ₂ H ₂	-77,356662	-77,113302
ΔE	0,000193	0,003074
ΔE^{ZPVE}	0,000754	0,002491
BSSE	0,000178	0,001313
$\Delta E'$	0,000576	0,001178
$\Delta E'$ (kJ.mol ⁻¹)	1,512288	3,092839

*Energia em Hartree. Valores entre parênteses em KJ.mol⁻¹.

$\Delta E = [E(\text{HCCH})_{\text{HCCH}} + E(\text{HX})_{\text{HX}}] - E(\text{HCCH-HX})_{\text{HCCH-HX}}$, sem correções BSSE e ZPVE

$\Delta E^{ZPVE} = [E(\text{HCCH})_{\text{HCCH}} + E(\text{HX})_{\text{HX}}] - E(\text{HCCH-HX})_{\text{HCCH-HX}}$, com correções ZPVE

$\Delta E' = [E(\text{HCCH})_{\text{HCCH-HX}} - E(\text{HX})_{\text{HCCH-HX}}] - E(\text{HCCH-HX})_{\text{HCCH-HX}}$, com correções BSSE e ZPVE

Tabela 5: Energia DFT/B3LYP/3-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os HCN --- HX e as moléculas de HX, e a correção do erro de superposição do conjunto de base, BSSE.

Moléculas HX e Complexos HCN - HX	Energias DFT/ B3LYP	Energias MP2
HCN --- HF	-193,197290	-193,493677
HCN	-93,454504	-93,203225
HF	-100,278892	-100,278892
ΔE	0,012335	0,011560
ΔE^{ZPVE}	0,009124	0,008448
BSSE	0,000591	0,001154
$\Delta E'$	0,008533	0,007294
$\Delta E'$ (kJ. mol ⁻¹)	22,4033915	19,150397
HCN --- H ₁ C ₁ N ₁	-186,881844	-186,413877
HCN	-93,454504	-93,203225
H ₁ C ₁ N ₁	-93,454504	-93,203225
ΔE	0,006954	0,003823
ΔE^{ZPVE}	0,005784	0,006312
BSSE	0,000228	0,000687
$\Delta E'$	0,005556	0,005625
$\Delta E'$ (kJ. mol ⁻¹)	14,587278	14,7684375
HCN --- HCl	-554,270090	-553,456008
HCN	-93,454504	-93,203225
HCl	-460,834019	-460,244919
ΔE	0,007409	0,001360
ΔE^{ZPVE}	0,005257	0,005866
BSSE	0,000660	0,001360
$\Delta E'$	0,004597	0,004506
$\Delta E'$ (kJ. mol ⁻¹)	12,0694235	11,830503
HCN --- HCCH	-170,769866	-170,320685
HCN	-93,454504	-93,203225

HCCH	-77,356662	-77,113302
ΔE	-0,003347	0,001024
ΔE^{ZPVE}	0,002280	0,003205
BSSE	0,000242	0,000614
$\Delta E'$	0,002038	0,002591
$\Delta E'$ (kJ. mol ⁻¹)	5,350769	6,8026705

*Energia em Hartree. Valores entre parênteses em KJ.mol⁻¹.

$\Delta E = [E(\text{HCCH})_{\text{HCCH}} + E(\text{HX})_{\text{HX}}] - E(\text{HCCH-HX})_{\text{HCCH-HX}}$, sem correções BSSE e ZPVE

$\Delta E^{ZPVE} = [E(\text{HCCH})_{\text{HCCH}} + E(\text{HX})_{\text{HX}}] - E(\text{HCCH-HX})_{\text{HCCH-HX}}$, com correções ZPVE

$\Delta E' = [E(\text{HCCH})_{\text{HCCH-HX}} - E(\text{HX})_{\text{HCCH-HX}}] - E(\text{HCCH-HX})_{\text{HCCH-HX}}$, com correções BSSE e ZPVE

Os valores da energia de ligação de hidrogênio⁶⁶⁻⁶⁷⁻⁶⁸, com e sem, correção da energia vibracional do ponto zero, ΔE e ΔE^{EPZ} , para os complexos HCCH---HX e HCN---HX são apresentados nas Tabelas 4 e 5. De acordo com esses resultados, podemos verificar que a contribuição da energia vibracional do ponto zero tem um efeito não desprezível na estabilidade dos complexos de hidrogênio.

A energia vibracional do ponto zero tende a corrigir os valores da ligação de hidrogênio. Podemos notar que as frequências teóricas são superestimadas quando comparadas aos resultados experimentais⁸¹.

5.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

As Tabelas 6 e 7, apresentam os valores da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , momento de dipolo, μ , incremento no momento de dipolo, $\Delta\mu$, transferência de carga intermolecular considerando quatro modelos de partição de carga (Mülliken, AIM e NBO), ΔQ^{Mull} , ΔQ^{Corr} , ΔQ^{AIM} e ΔQ^{NBO} , para os complexos HCCH---HX e HCN---HX obtidos através dos cálculos MP2 e DFT/B3LYP, respectivamente.

Tabela 6. Valores MP2/6-311++G(d,p) da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , momento de dipolo, μ , incremento no momento de dipolo, $\Delta\mu$, transferência de carga intermolecular ΔQ^{Mull} , ΔQ^{Corr} , ΔQ^{AIM} e ΔQ^{NBO} para os complexos HCCH---HX e HCN---HX.

Complexo/Parâmetro	MP2						
	$ \Delta E $	μ	$\Delta\mu$	ΔQ^{Mull}	ΔQ^{Corr}	ΔQ^{AIM}	ΔQ^{NBO}
HCCH---HF	7,83	2,63	0,57	0,033	0,024	0,028	0,009
HCCH---HCl	4,70	1,88	0,44	0,036	0,020	0,013	0,008
HCCH---HCN	5,70	3,78	0,46	0,051	0,017	0,008	0,006
HCCH---HCCH	3,09	0,28 (0,28) ^b	0,28	0,033	0,016	0,356	0,003
HCN---HF	19,15 (29,71) ^a	6,26 (5,61) ^c	0,88 (0,90) ^c	0,030	0,016	0,025	0,013

HCN---HCl	11,83 (23,01) ^d	5,54	0,78	0,003	0,014	0,011	0,010
HCN---HCN	14,77 (18,83) ^c	7,42	0,78	0,018	0,003	0,009	0,008
HCN---HCCH	6,80	3,89	0,57	0,018	0,001	0,007	0,005

* ΔE em kJ mol^{-1} ; μ e $\Delta\mu$ em Debye; ΔQ^{Corr} , ΔQ^{Mull} , ΔQ^{AIM} e ΔQ^{NBO} em unidades eletrônicas

**Valores experimentais entre parênteses.

^aRef.[73]; ^bRef.[74]; ^cRef.[75]; ^dRef.[76]

Tabela 7. Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , momento de dipolo, μ , incremento no momento de dipolo, $\Delta\mu$, transferência de carga intermolecular, ΔQ^{Mull} , ΔQ^{Corr} , ΔQ^{AIM} e ΔQ^{NBO} para os complexos HCCH---HX e HCN---HX.

Complexo/Parâmetro	DFT/B3LYP						
	$ \Delta E $	μ	$\Delta\mu$	ΔQ^{Mull}	ΔQ^{Corr}	ΔQ^{AIM}	ΔQ^{NBO}
HCCH-HF	10,65	2,69	0,71	0,041	0,037	0,051	0,014
HCCH-HCl	4,50	2,01	0,61	0,051	0,028	0,027	0,014
HCCH-HCN	4,78	3,54	0,48	0,044	0,018	0,021	0,006
HCCH-HCCH	1,51	0,27(0,28) ^b	0,27	0,029	0,026	0,161	0,003
HCN-HF	22,40 (29,71) ^a	6,06(5,61) ^c	1,03(0,90) ^c	0,022	0,027	0,039	0,024
HCN-HCl	12,07 (23,01) ^d	5,42	0,96	0,006	0,021	0,022	0,021
HCN-HCN	14,59 (18,83) ^c	6,92	0,82	0,008	0,008	0,016	0,014
HCN-HCCH	5,350769	3,63	0,57	0,016	0,004	0,009	0,006

* ΔE em kJ mol^{-1} ; μ e $\Delta\mu$ em Debye; ΔQ^{Corr} , ΔQ^{Mull} , ΔQ^{AIM} e ΔQ^{NBO} em unidades eletrônicas(e)

**Valores experimentais entre parênteses.

^aRef.[77]; ^bRef.[78]; ^cRef.[79]; ^dRef.[80]

A carga corrigida é obtida pela soma da carga de Mulliken com o termo de orvelap associado com o deslocamento perpendicular ao plano da molécula $\Delta_{\alpha}^{\text{ov,zz}}$, de acordo com a expressão,

$$q_{\alpha}^{\text{Corr}} = q_{\alpha}^0 + \Delta_{\alpha}^{\text{ov,zz}} \quad (41)$$

sendo z o cartesiano.

As cargas corrigidas, q_{α}^{Corr} , e os termos de fluxo de carga, $\Delta_{\alpha}q$, são obtidos a partir dos tensores polares atômicos *ab initio*, de maneira que podemos determinar, por exemplo, a fonte responsável pelo aumento da intensidade de HX, devido a formação da ligação de hidrogênio.

Têm-se mostrado na literatura⁸¹⁻⁸²⁻⁸³ que as cargas corrigidas reproduzem adequadamente os momentos de distribuição de carga (dipolo e quadrupolo), o que leva

a uma melhor descrição do sistema molecular, fato que não foi observado quando comparado com as cargas de Mulliken, cargas AIM e cargas NBO.

Na Figura 26 apresentamos as cargas nos monômeros HF, HCl, HCN, HCCH, e nas Figuras 27 e 28 são apresentadas as cargas no complexo-T HCCH---HF e no complexo linear HCN – HF, respectivamente.

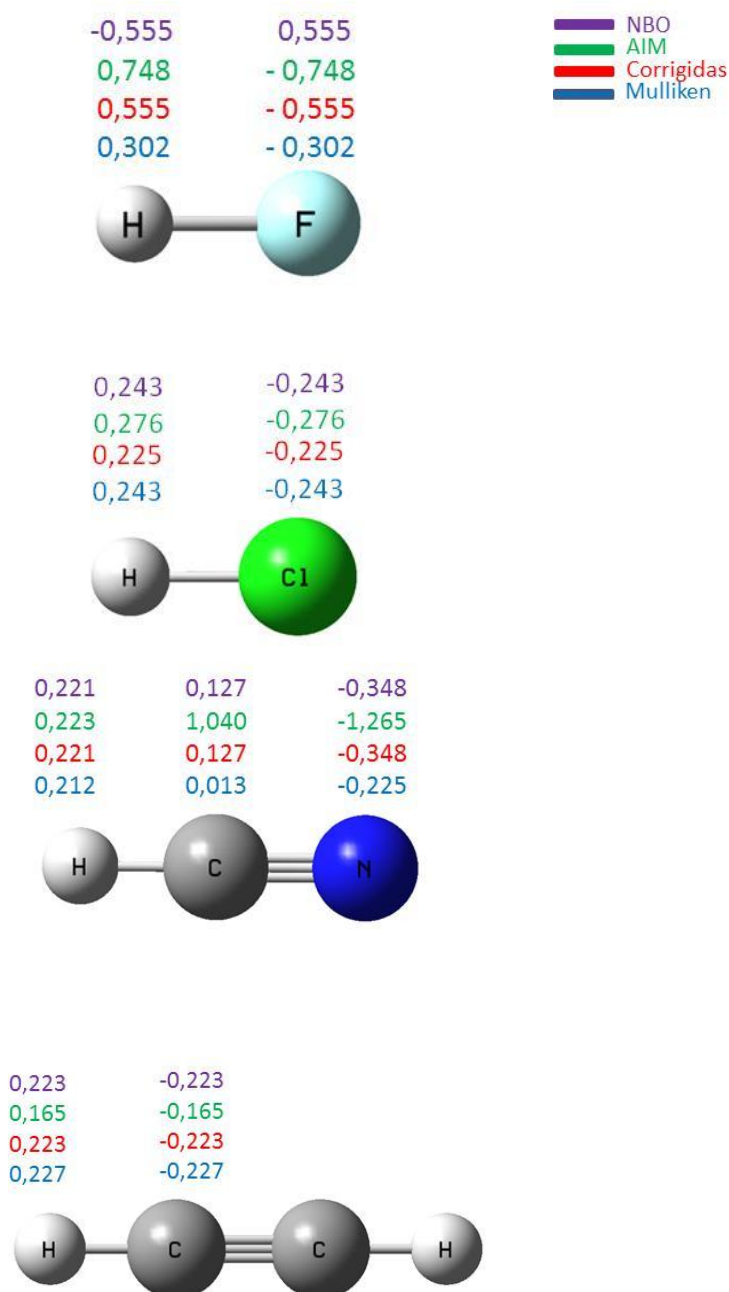


Figura 26: Valores MP2/6-311++G(d,p) da cargas de Mülliken, cargas corrigidas, cargas AIM e cargas NBO para as moléculas HF, HCN e HCCH.

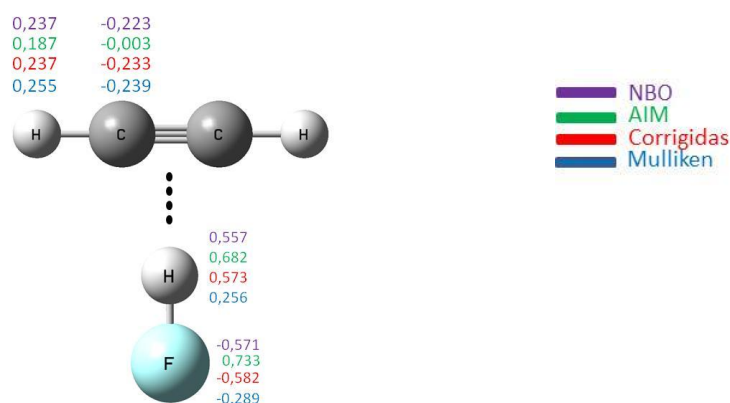


Figura 27: Valores MP2/6-311++G(d,p) das cargas Mülliken, cargas corrigidas , cargas AIM e cargas NBO para o complexo-T, HCCH---HF.

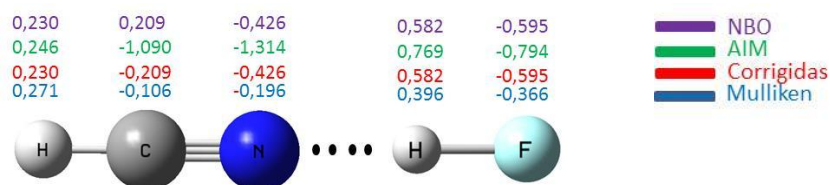


Figura 28: Valores MP2/6-311++G(d,p) da cargas de Mülliken, cargas corrigidas, cargas AIM e cargas NBO para o complexo de hidrogênio linear HCN---HF.

A mudança de cargas atômicas das moléculas livres é ocasionada pela formação da ligação de hidrogênio devido a transferência de carga da molécula receptora de próton (HCCH e HCN) para a molécula doadora de próton (HX). Podemos observar a partir dos gráficos das Figuras 29 a 32 que ocorre uma diminuição da carga positiva do hidrogênio em HX (tornando-se menos positivo) com a formação da interação intermolecular. Este fato pode ser melhor observado quando utilizamos os valores das cargas corrigidas. As demais cargas não apresentaram a tendência esperada devido ao fenômeno da transferência de carga intermolecular. Os valores são apresentados na Tabela 8 e podem ser melhor visualizados nos gráficos das Figuras 29 a 32.

Tabela 8. Valores MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) da carga no átomo de hidrogênio em HX, q_H e $q_{H,Complexo}$, antes e após a formação dos complexos de hidrogênio, respectivamente. Os valores de variação das cargas após a formação da ligação intermolecular, Δq_H , também são apresentados. Valores das cargas em unidades eletrônicas, e .

Modelo de Partição de Cargas		MP2/6-311++G(d,p)			DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)		
		q_H	$q_{H-Complexo}$	Δq_H	q_H	$q_{H,Complexo}$	Δq_H
HF	Mülliken	0,302			0,291		
	Corrigidas	0,447			0,447		
	AIM	0,748			0,697		
	NBO	0,555			0,548		
HCl	Mülliken	0,132			0,136		
	Corrigidas	0,225			0,227		
	AIM	0,276			0,256		
	NBO	0,243			0,253		
HCN	Mülliken	0,212			0,175		
	Corrigidas	0,269			0,271		
	AIM	0,223			0,195		
	NBO	0,221			0,217		
HCCH	Mülliken	0,227			0,171		
	Corrigidas	0,224			0,231		
	AIM	0,165			0,148		
	NBO	0,223			0,222		
HCCH---HF	Mülliken		0,256	0,029		0,246	0,045
	Corrigidas		0,312	0,135		0,351	0,097
	AIM		0,746	-0,002		0,682	0,015
	NBO		0,573	0,018		0,557	0,009
HCCH---HCl	Mülliken		0,071	0,047		0,046	0,090
	Corrigidas		0,164	0,061		0,182	0,045
	AIM		0,304	0,028		0,274	-0,018
	NBO		0,262	0,019		0,264	0,011
HCCH---HCN	Mülliken		0,194	0,018		0,118	0,057
	Corrigidas		0,221	0,048		0,236	0,035
	AIM		0,244	0,021		0,217	-0,139
	NBO		0,232	0,011		0,224	0,007
HCCH---HCCH	Mülliken		0,141	0,071		0,100	0,071
	Corrigidas		0,221	0,003		0,228	0,003
	AIM		0,166	-0,057		0,163	0,035
	NBO		0,232	0,011		0,228	0,006
HCN---HF	Mülliken		0,396	0,094		0,391	0,100
	Corrigidas		0,388	0,059		0,379	0,068
	AIM		0,769	0,021		0,707	0,010
	NBO		0,582	0,027		0,282	0,039
HCN---HCl	Mülliken		0,236	0,104		0,216	0,080
	Corrigidas		0,210	0,015		0,208	0,019
	AIM		0,354	0,078		0,319	0,063
	NBO		0,282	0,039		0,280	0,027
HCN---HCN	Mülliken		0,407	0,195		0,319	0,144
	Corrigidas		0,262	0,007		0,260	0,010
	AIM		0,283	0,060		0,250	0,052
	NBO		0,242	0,021		0,233	0,016
HCN---HCCH	Mülliken		0,276	0,049		0,218	-0,009
	Corrigidas		0,219	0,005		0,223	0,008
	AIM		0,216	0,051		0,192	0,044
	NBO		0,240	0,017		0,237	0,015

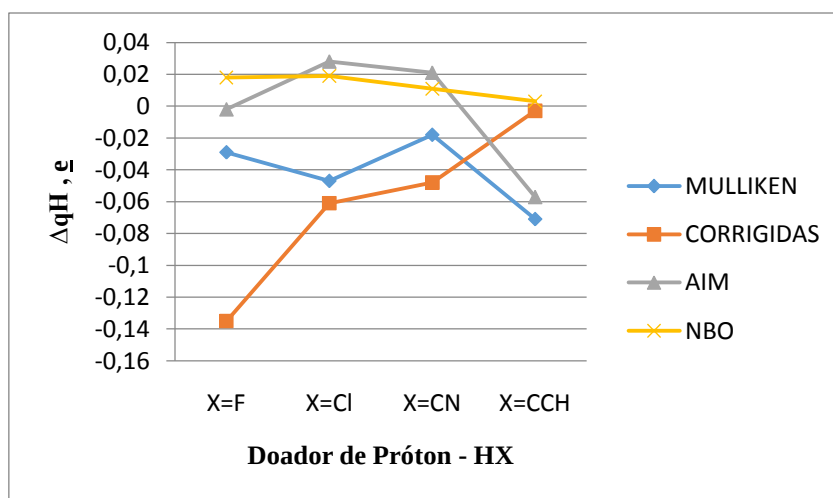


Figura 29: Valores MP2/6-311++G(d,p) da variação na carga positiva do hidrogênio de HX devido a transferência de carga do acetileno para as espécies HX quando se dá a formação dos complexos de hidrogênio HCN---HX.

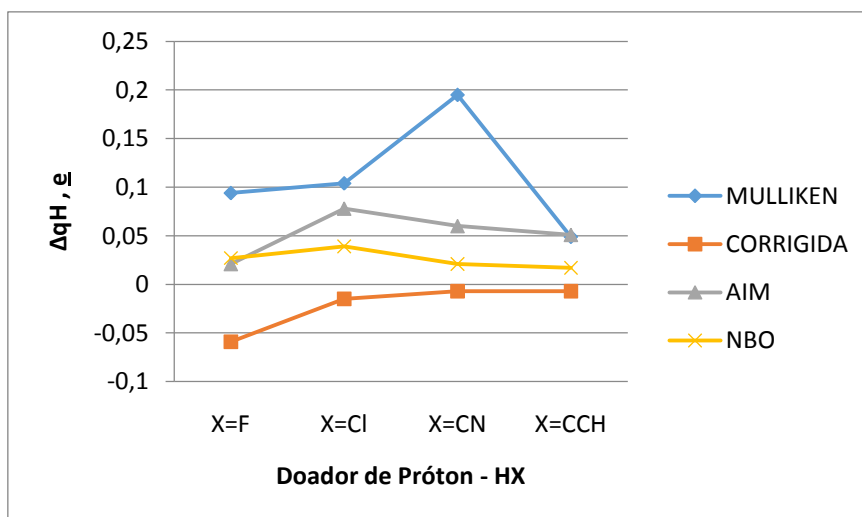


Figura 30: Valores MP2/6-311++G(d,p) da variação na carga positiva do hidrogênio de HX devido a transferência de carga do ácido cianídrico para as espécies HX quando se dá a formação dos complexos de hidrogênio HCN---HX.

Em relação às mudanças de carga nas moléculas receptoras de próton (HCCH e HCN), a carga do carbono em HCCH se torna menos negativa devido à transferência de carga π para o orbital σ^* de HX nos complexos-T. No caso dos complexos lineares HCN---HX, não foi observada nenhuma mudança significativa quando usamos os modelos de partição de cargas de Mülliken, AIM e NBO. As cargas corrigidas, em alguns casos, evidenciam o fato do nitrogênio se tornar menos negativo com a formação da ligação de hidrogênio.

Os gráficos abaixo nas Figuras 31 e 32 mostram o comportamento nos átomos de carbono e do nitrogênio nos complexos HCCH---HX e HCN---HX, respectivamente.

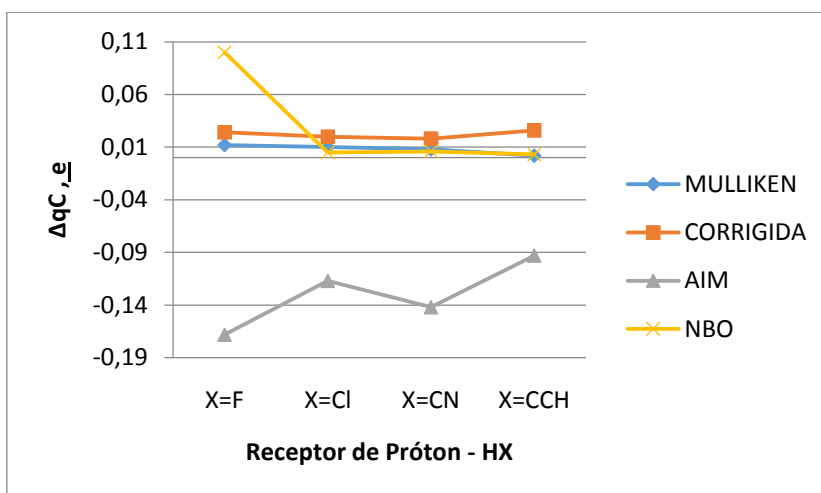


Figura 31: Valores MP2/6-311++G(d,p) ilustrando a mudança da carga atômica do carbono do acetileno, $\Delta q_{C(HCCH---HX)}$, devido a formação dos complexos de hidrogênio HCCH---HX. .

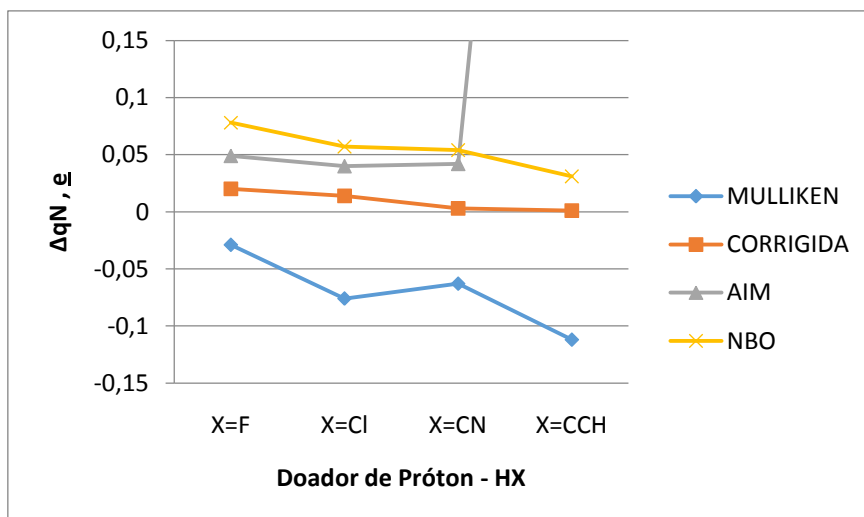


Figura 32: Valores MP2/6-311++G(d,p) ilustrando a mudança da carga atômica do carbono do ácido cianídrico, $\Delta q_{C(HCN---HX)}$, devido a formação dos complexos de hidrogênio HCN---HX.

A partir das Figuras 33 a 42 representamos os gráficos dos valores da energia de ligação de hidrogênio corrigidos, $\Delta E'$, *versus* os valores das quantidades de transferência de carga intermolecular empregando os valores de cargas corrigidas. Nos gráficos das Figuras 41 e 42 observamos o comportamento de $\Delta E'$ *versus* os valores do incremento no momento de dipolo, $\Delta \mu$, para os complexos-T (HCCH---HX) e lineares (HCN---HX). O incremento do momento de dipolo, $\Delta \mu$, é obtido pela diferença do momento de dipolo do complexo de hidrogênio e a soma dos momentos de dipolo das moléculas livres ($\mu_{\text{complexo}} - \sum \mu_{\text{monômeros}}$).

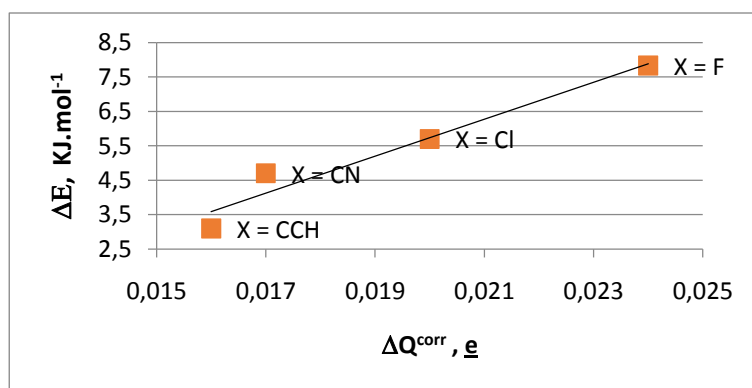


Figura 33: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{corr} , considerando as cargas corrigidas, para os complexos-T (HCCH---HX), MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9513.

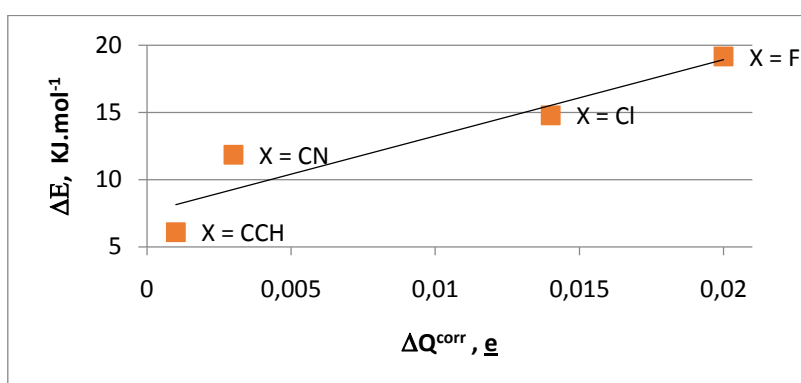


Figura 34: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{corr} , considerando as cargas corrigidas, para os complexos lineares (HCN---HX), MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,873.

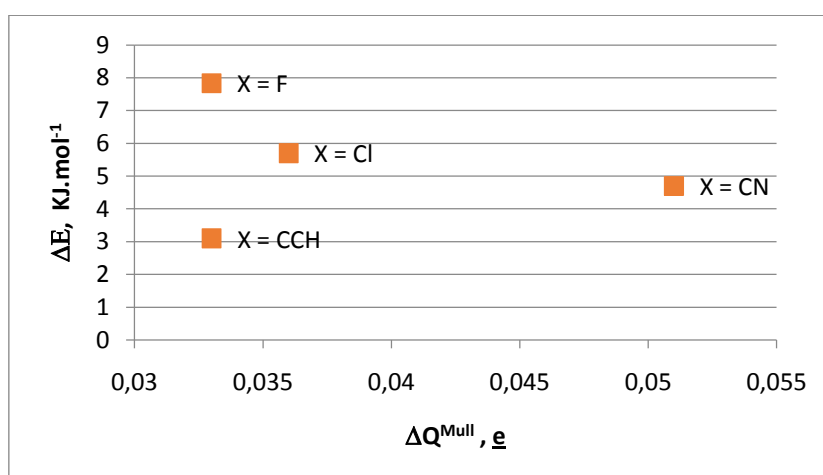


Figura 35: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Mull} , considerando as cargas de Milliken, para os complexos-T (HCCH---HX), MP2/6-311++G(d,p).

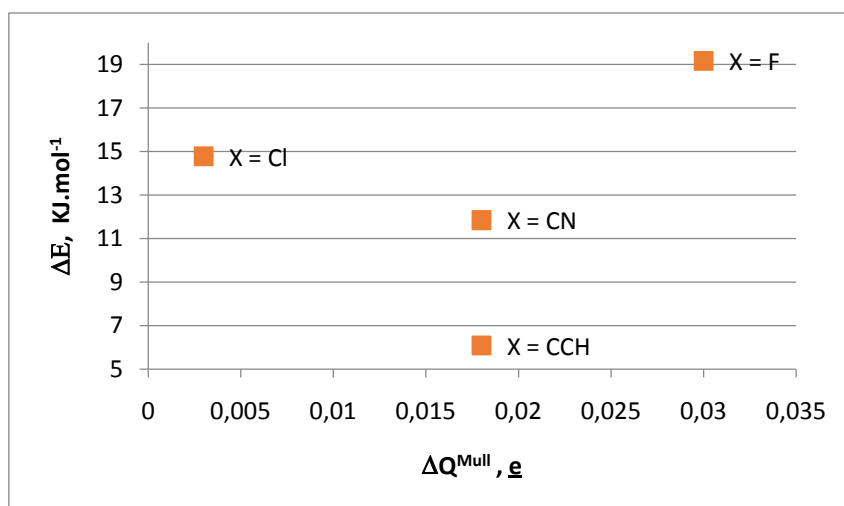


Figura 36: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Mull} , considerando as cargas de Mülliken, para os complexos lineares (HCN---HX), MP2/6-311++G(d,p).

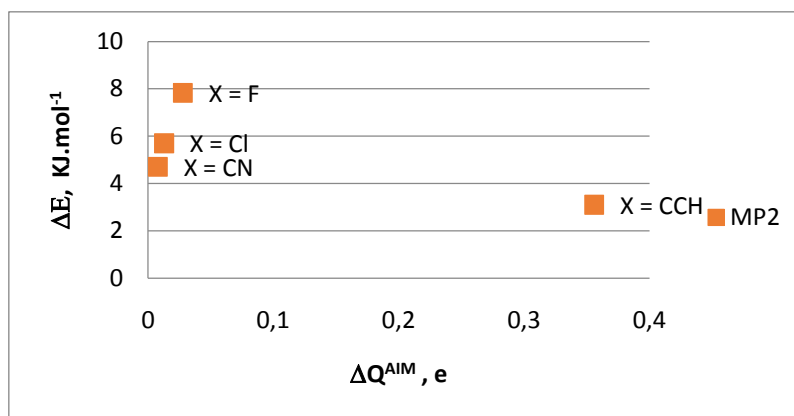


Figura 37: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{AIM} , considerando as cargas de AIM, para os complexos T, (HCCH---HX), no método MP2/6-311++G(d,p).

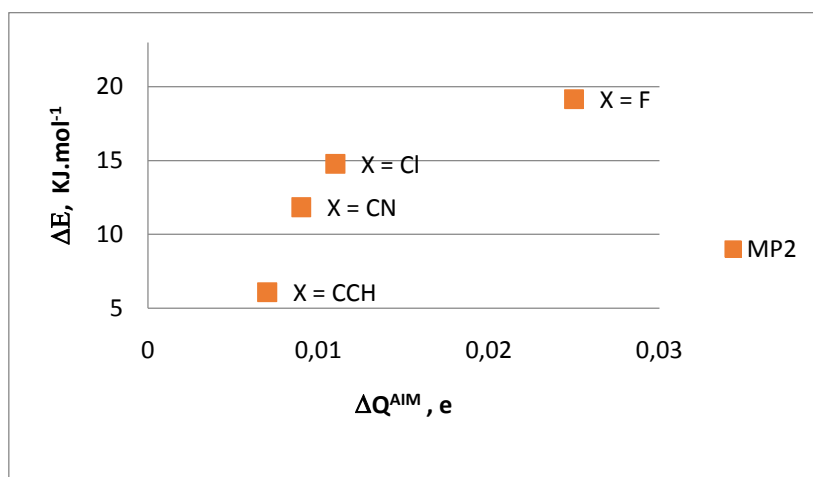


Figura 38: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{AIM} , considerando as cargas de AIM, para os complexos lineares (HCN---HX), no método MP2/6-311++G(d,p).

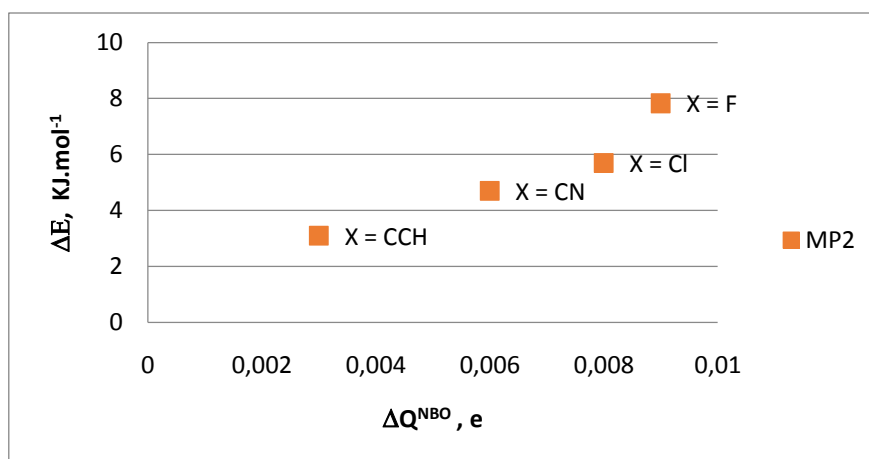


Figura 39: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{NBO} , considerando as cargas de NBO, para os complexos T, ($\text{HCCH} \cdots \text{HX}$), no método MP2/6-311++G(d,p).

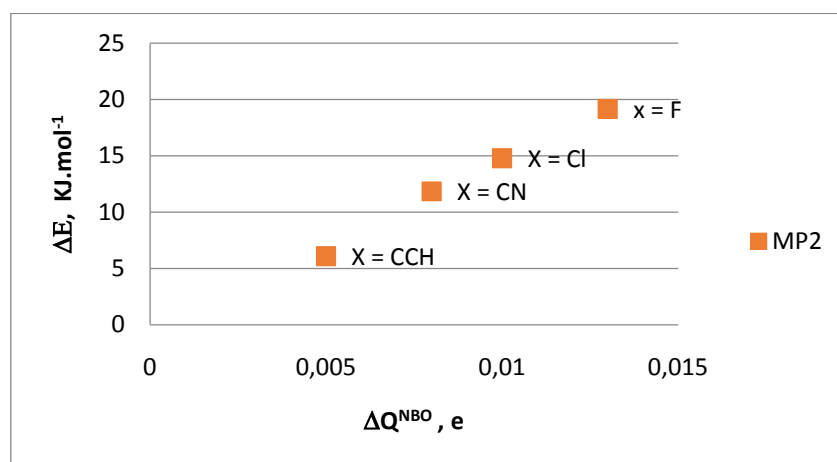


Figura 40: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{NBO} , considerando as cargas de NBO, para os complexos lineares ($\text{HCN} \cdots \text{HX}$), método MP2/6-311++G(d,p).

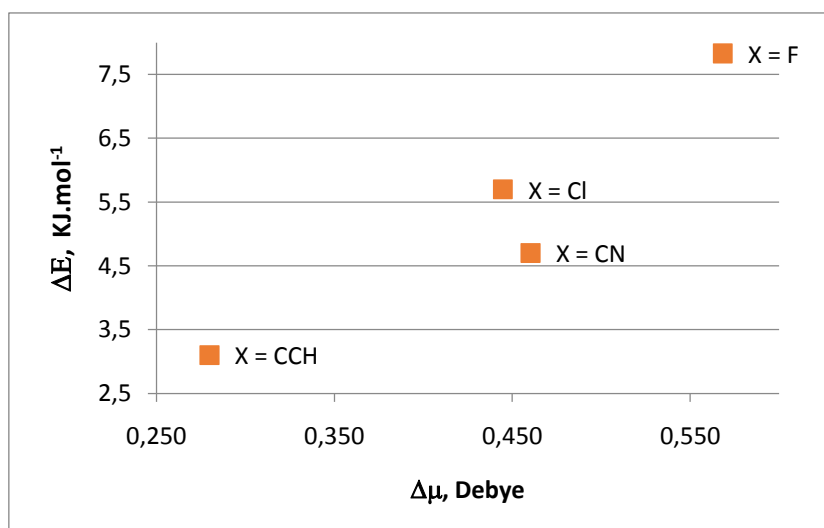


Figura 41: Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus o incremento no momento de dipolo, $\Delta \mu$, para os complexos – T, MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8893.

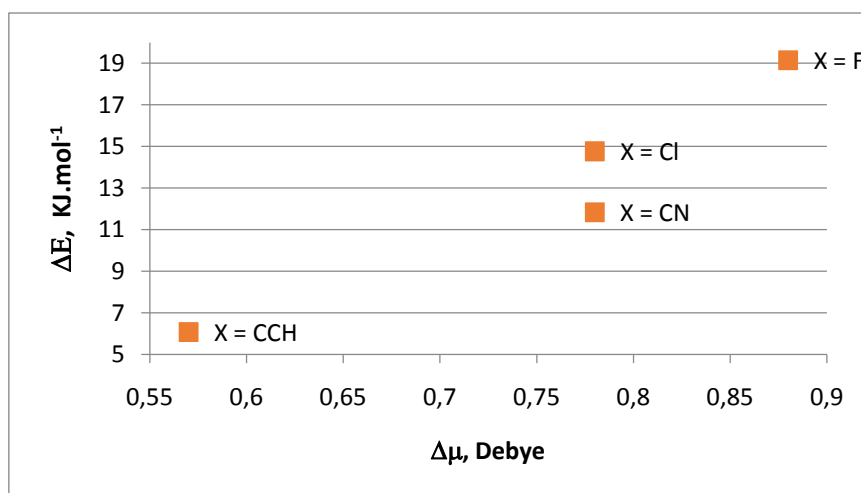


Figura 42: Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus o incremento no momento de dipolo, $\Delta\mu$, para os complexos lineares, MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9247.

A partir da análise dos gráficos, podemos perceber que, a energia de ligação de hidrogênio, ΔE , apresenta uma boa correlação linear com a transferência de carga intermolecular calculada com as cargas corrigidas, nos dois tipos de complexos de hidrogênio, figuras 33 e 34. A mesma linearidade não foi percebida quando usamos cargas de Mulliken, AIM e NBO, figuras 35 a 40. Podemos observar também, uma boa correlação linear existente entre a energia da ligação de hidrogênio e o incremento de dipolo, $\Delta\mu$, figuras 41 e 42.

De acordo com a figuras 35 e 36, quando consideramos as cargas de Mulliken, não podemos observar nenhuma evidência de correlação com os valores de energia de ligação de hidrogênio em ambos os complexos. Já as figuras 43 e 44 mostram que, quanto maior a quantidade de carga π do acetileno e do par de elétrons não compartilhado do HCN, transferida para o orbital σ^* de HX, maior a força da ligação de hidrogênio.

Podemos observar, a partir dos gráficos das figuras 41 e 42, que os incrementos de dipolo, $\Delta\mu$, seguem a mesma tendência das forças da ligação de hidrogênio (ΔQ^{Corr}), para ambos os complexos.

Podemos concluir, a partir dos resultados apresentados que os fatores, transferência de cargas (ΔQ^{Corr}), e o incremento do momento de dipolo ($\Delta\mu$), correlacionam-se com a ligação de hidrogênio destes complexos, tal que a ordem

energética encontrada é, $\Delta E_{R-HF} \approx > \Delta E_{R-HCl} > \Delta E_{R-HCN} > \Delta E_{R-HCCH}$, onde R = HCCH e HCN.

O gráfico da Figura 43, mostra que os valores da quantidade de carga transferida empregando as cargas corrigidas, ΔQ^{Corr} , são aproximadamente iguais para os dois tipos de complexos, enquanto o gráfico da Figura 44 apresenta a tendência dos valores de incremento do momento de dipolo nos dois tipos de complexos de hidrogênio.

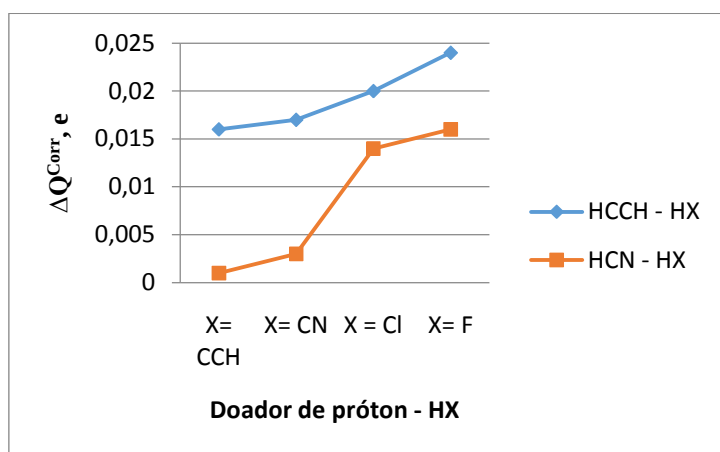


Figura 43: Gráfico dos valores MP2/6-311++G(d,p) da quantidade de carga transferida intermolecularmente, ΔQ^{Corr} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos HCCH---HX e HCN---HX.

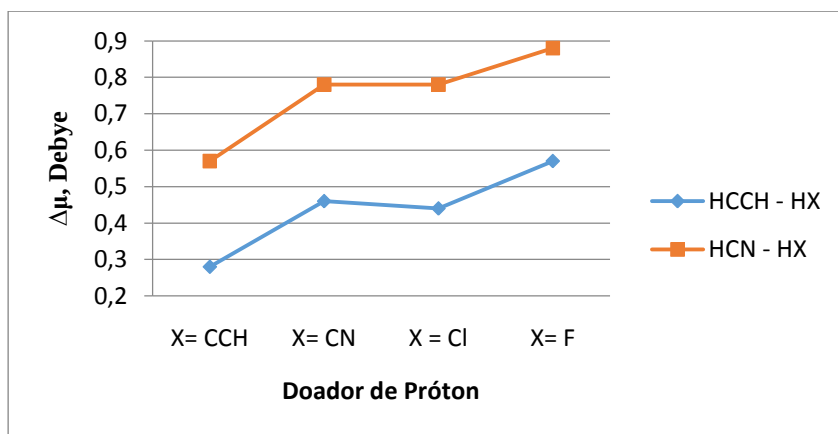


Figura 44: Gráfico dos valores MP2/6-311++G(d,p) de incremento do momento de dipolo, $\Delta\mu$, versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos HCCH---HX e HCN---HX.

O efeito da formação da ligação de hidrogênio sobre os termos de carga e de fluxo de carga, consideramos a equação (42), na qual a intensidade do modo de estiramento HX, A_{HX}^{Est} , é parametrizada em termos da carga corrigida sobre o átomo

de hidrogênio no equilíbrio, q_H^{Corr} , e do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$, devido ao estiramento da ligação HX,

$$A_{HX}^{Est} = K[q_H^{Corr} + \left(\frac{\partial q_H}{\partial R_{HX}}\right) \cdot R_{HX}^0]^2 \quad (42)$$

onde q_H^{Corr} é a carga corrigida para o átomo de hidrogênio de HX; em unidades eletrônicas, K é uma constante com valor igual a $975 \text{ km mol}^{-1} \text{ e}^{-2}$ quando a intensidade é dada em unidades de km mol^{-1} e $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ é o fluxo de carga, devido ao estiramento da ligação H-X, em unidades eletrônicas.

Tabela 09. Valores MP2/6-311++G** da intensidade de estiramento HX, da carga corrigida no átomo de hidrogênio, q_H^{Corr} , do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ e a intensidade de estiramento HX calculado a partir da equação 42 ($A_{HX}^{Est. \text{ calculado}}$) para as moléculas HX livres e nos complexos HCCH---HX.

Molécula	$A_{HX}^{Est.}$	q_H^{Corr}	$(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$	$A_{HX}^{Est. \text{ calculado}}$
HF	141,5	0,447	-0,073	136,6
HCCH---HF	525,2	0,312	0,423	527,4
HCl	34,9	0,225	-0,037	34,4
HCCH---HCl	194,3	0,164	0,279	191,6
HCN	77	0,269	-0,015	62,9
HCCH---HCN	194,9	0,221	0,228	196,2
HCCH	95,5	0,224	-0,006	46,3
HCCH---HCCH	159,9	0,221	0,193	167,1

* A_{HX}^{Est} em km.mol^{-1} , q_H^{Corr} e $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ em unidades eletrônicas.

Tabela 10. Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) da intensidade de estiramento HX, da carga corrigida no átomo de hidrogênio, q_H^{Corr} , do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ e a intensidade de estiramento HX calculado a partir da equação 42 ($A_{HX}^{Est. calculado}$) para as moléculas HX livres e nos complexos HCCH---HX

Molécula	$A_{HX}^{Est.}$	q_H^{Corr}	$(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$	$A_{HX}^{Est. calculado}$
HF	130,1	0,447	-0,071	138,0
HCCH---HF	723,1	0,351	0,529	755,4
HCl	31,7	0,227	-0,039	34,4
HCCH---HCl	367,3	0,182	0,445	383,3
HCN	67,3	0,271	-0,007	66,9
HCCH---HCN	218,8	0,236	228	209,6
HCCH	93,9	0,231	-0,001	71,1
HCCH---HCCH	170,1	0,228	0,213	189,6

* $A_{HX}^{Est.}$ em $km\ mol^{-1}$, q_H^{Corr} e $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ em unidades eletrônicas, e.

Tabela 11. Valores MP2/6-311++G** da intensidade de estiramento HX, da carga corrigida no átomo de hidrogênio, q_H^{Corr} , do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ e a intensidade de estiramento HX calculado a partir da equação 42 ($A_{HX}^{Est. calculado}$) para as moléculas HX livres e nos complexos HCN---HX.

Molécula	$A_{HX}^{Est.}$	q_H^{Corr}	$(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$	$A_{HX}^{Est. calculado}$
HF	141,5	0,447	-0,073	136,6
HCN---HF	811	0,388	0,538	836,0
HCl	34,9	0,225	-0,037	34,4
HCN---HCl	379,8	0,210	0,410	374,6
HCN	77	0,269	-0,015	62,9
HCN---HCN	318,3	0,262	0,297	304,9
HCCH	95,5	0,224	-0,006	46,3
HCN---HCCH	227	0,219	0,239	204,5

* $A_{HX}^{Est.}$ em $km\ mol^{-1}$, q_H^{Corr} e $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ em unidades eletrônicas, e.

Tabela 12. Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) da intensidade de estiramento HX, da carga corrigida no átomo de hidrogênio, q_H^{Corr} , do fluxo de carga, $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ e a intensidade de estiramento HX calculado a partir da equação 42 ($A_{HX}^{Est. calculado}$) para as moléculas HX livres e nos complexos HCN---HX.

Molécula	$A_{HX}^{Est.}$	q_H^{Corr}	$(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$	$A_{HX}^{Est. calculado}$
HF	130,1	0,447	-0,071	138,0
HCN---HF	723,1	0,379	0,479	718,5
HCl	31,7	0,227	-0,039	34,4
HCN---HCl	571,6	0,216	0,528	539,4
HCN	67,3	0,271	-0,007	66,9
HCN---HCN	394,5	0,260	0,363	378
HCCH	93,9	0,231	-0,001	71,1
HCN---HCCH	250,4	0,223	0,295	261,6

* $A_{HX}^{Est.}$ em $km\ mol^{-1}$, q_H^{Corr} e $(\partial q_H / \partial R_{HX} \cdot R_{HX}^0)$ em unidades eletrônicas, e .

Podemos observar a partir das Tabelas 09 a 12, que o aumento da intensidade do modo de estiramento HX é devido, principalmente, ao termo de fluxo de carga, o qual é fortemente afetado pela formação da ligação de hidrogênio, enquanto a carga sobre o átomo de hidrogênio sofre apenas uma pequena diminuição no seu valor, fato que já foi discutido anteriormente. O fluxo de carga é ligeiramente negativo nas moléculas HX e torna-se positivo após a formação dos complexos de hidrogênio HCCH---HX e HCN---HX. O aumento da intensidade de absorção do modo de estiramento HX após a formação do complexo de hidrogênio é devido à soma quadrática das cargas corrigidas e do fluxo de carga, como mostrado através da equação (41). Por exemplo, para a molécula de HF o método MP2/6-311++G** fornece os valores de carga corrigida e de fluxo de carga iguais a 0,447 e e -0,073 e , com uma intensidade de 136,6 $km\ mol^{-1}$ calculada a partir da eq. (42). Após a formação do complexo de hidrogênio HCCH---HF, estes valores passam a ser iguais a 0,312 e e 0,423 e , respectivamente, resultando em uma intensidade de 527,4 $km\ mol^{-1}$ (pela eq. (42)). A razão entre esses valores de intensidade, antes e após a formação da ligação intermolecular corresponde a um aumento de 3,8 vezes no valor da intensidade de HF. Os valores calculados pelo método MP2 correspondem a 141,5 $km\ mol^{-1}$ e 525,2 $km\ mol^{-1}$, antes e após a formação da ligação de hidrogênio, acarretando em um aumento de 3,7 $km\ mol^{-1}$.

5.4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS

A formação da ligação de hidrogênio causa várias mudanças no espectro vibracional das moléculas livres. Uma das mudanças mais significativas diz respeito ao modo de estiramento das espécies HX, entretanto, outros modos vibracionais sofrem mudanças mais amenas, além do surgimento de novos modos vibracionais devido a formação da ligação intermolecular. O modo de estiramento das espécies HX é deslocado, em sua maioria, para valores menores de frequência, evidenciando o enfraquecimento dessa ligação conforme mostramos no estudo das propriedades estruturais, sendo este fenômeno denominado de efeito *redshift*. A intensidade relativa ao modo de estiramento das espécies HX é aumentada devido à formação do complexo de hidrogênio e, neste contexto, empregamos o modelo de Carga-Fluxo de Carga-Overlap Modificado⁸⁴ CCFOM, para analisar, dentre os parâmetros dos tensores polares atômicos, quais os responsáveis pelo aumento da intensidade do modo de estiramento HX, a carga do hidrogênio ou o fluxo de carga.

Realizamos, ainda, uma análise dos novos modos vibracionais que surgem devido à interação intermolecular. Estes novos modos surgem, em sua maioria, em regiões de baixos valores de frequência e apresentam intensidades fracas podendo, em geral, ser confundidos com o próprio ruído do equipamento.

5.4.1 FREQUÊNCIAS E INTENSIDADES HARMÔNICAS DAS MOLÉCULAS DOADORAS DE PRÓTON, HX

As Tabelas 13, 14, 15 e 16 mostram os valores das frequências harmônicas e das intensidades vibracionais das moléculas HX antes e após a formação dos complexos de hidrogênio. A mudança na frequência de estiramento de HX, $\Delta\nu_{\text{HX}}$, é dada pela diferença entre seu valor no complexo de hidrogênio e seu valor na molécula livre. A razão $A_i^{\text{HX, Complexo}}/A_i^{\text{HX}}$ corresponde ao aumento na intensidade de HX devido à interação intermolecular.

Tabela 13. Valores MP2/6-311++G(d,p) de frequência e intensidade harmônicas, para as moléculas HX livres, ν_i^{HX} , o deslocamento *redshift* em HX, $\Delta\nu^{\text{HX}}$, a intensidade de HX livre, A_i^{HX} , e a razão entre as intensidades de HX nos complexos HCCH --- HX e livres, $A_i^{\text{HCCH} \cdots \text{HX}} / A_i^{\text{HX}}$.

HX	Modo Vibracional	ν_i^{HX}	$\Delta\nu^{\text{HX}}$	A_i^{HX}	$A_i^{\text{HCCH} \cdots \text{HX}} / A_i^{\text{HX}}$
X=F	Estiramento H-F	4199 (3962) ^a	-129 (-215) ^b	141,5 (77) ^b	3,7
X=Cl	Estiramento H-Cl	3087 (2888) ^b	-52 (-124) ^b	34,9 (32) ^d	5,6
X=CN	Estiramento H-C	3483 (3311) ^c	-38	77 (59) ^d	2,5
	Estiramento C≡N	2016	-1	0,26	3,7
	Deformação HCN ^{no plano}	729	40	43,2	0,7
	Deformação HCN ^{fora do plano}	729	41	43,2	3,1
X=CCH	Estiramento H-C	3456 (3282) ^e	-13	95,5	1,7
	Estiramento C≡C	1963	-4	0	0
	Deformação HCC ^{no plano}	765 (730) ^e	17	104,8 (89) ^e	0,8
	Deformação HCC ^{fora do plano}	765 (730) ^e	12	104,8 (89) ^e	1,5

*Valores de frequência em cm^{-1} e de intensidade em km mol^{-1} .

**Valores experimentais entre parênteses.

^aRef.[85]; ^bRef.[71]; ^cRef. [86]; ^dRef. [72]; ^eRef.[83]

Tabela 14. Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) de frequência e intensidade harmônicas, para as moléculas HX livres, ν_i^{HX} , o deslocamento *redshift* em HX, $\Delta\nu^{\text{HX}}$, a intensidade de HX livre, A_i^{HX} , e a razão entre as intensidades de HX nos complexos HCCH --- HX e livres, $A_i^{\text{HCCH} \cdots \text{HX}} / A_i^{\text{HX}}$.

HX	Modo Vibracional	ν_i^{HX}	$\Delta\nu^{\text{HX}}$	A_i^{HX}	$A_i^{\text{HCCH} \cdots \text{HX}} / A_i^{\text{HX}}$
X=F	Estiramento H-F	4096 (3962) ^a	-224 (-215) ^b	130,1 (77) ^c	5,5
X=Cl	Estiramento H-Cl	2928 (2888) ^a	-121 (-124) ^b	31,7 (32) ^c	11,6
X=CN	Estiramento H-C	3456 (3311) ^b	-60	67,2 (59) ^c	3,3
	Estiramento C≡N	2196	-7	1,9	7,9
	Deformação HCN ^{no plano}	764	48	42,4	0,6
	Deformação HCN ^{fora do plano}	764	34	42,4	1,6
X=CCH	Estiramento H-C	3425 (3282) ^c	-22	93,9	1,8
	Estiramento C≡C	2062	-5	0	0
	Deformação HCC ^{no plano}	769 (730) ^c	22	112 (89) ^c	0,8
	Deformação HCC ^{fora do plano}	769 (730) ^c	16	112 (89) ^c	1,5

*Valores de frequência em cm^{-1} e de intensidade em km mol^{-1} .

**Valores experimentais entre parênteses.

^aRef.[71]; ^bRef.[83]; ^cRef.[86]

Tabela 15. Valores MP2/6-311++G(d,p) de frequência e intensidade harmônicas, para as moléculas HX livres, ν_i^{HX} , o deslocamento *redshift* em HX, $\Delta\nu^{\text{HX}}$, a intensidade de HX livre, A_i^{HX} , e a razão entre as intensidades de HX nos complexos HCN --- HX e livres, $A_i^{\text{HCN} \cdots \text{HX}} / A_i^{\text{HX}}$.

HX	Modo Vibracional	ν_i^{HX}	$\Delta\nu^{\text{HX}}$	A_i^{HX}	$A_i^{\text{HCN} \cdots \text{HX}} / A_i^{\text{HX}}$
X=F	Estiramento H-F	4199 (3962) ^a	-215 (-215) ^b	141,5 (77) ^c	5,7
X=Cl	Estiramento H-Cl	3087 (2888) ^a	-92 (-124) ^b	34,9 (32) ^c	10,9
X=CN	Estiramento H-C	3483 (3311) ^b	-72	77 (59) ^c	4,1
	Estiramento C≡N	2016	-1	0,26	20,6
	Deformação HCN ^{no plano}	764	32	43,2	1
	Deformação HCN ^{fora do plano}	764	33	43,2	1
X=CCH	Estiramento H-C	3527 (3282) ^c	-95	95,5	2,4
	Estiramento C≡C	2062	-106	0	0
	Deformação HCC ^{no plano}	729 (730) ^c	66	104,8 (89) ^c	1
	Deformação HCC ^{fora do plano}	729 (730) ^c	66	104,8 (89) ^c	1

^aValores de frequência em cm^{-1} e de intensidade em km mol^{-1} .

^{**}Valores experimentais entre parênteses.

^aRef.[71]; ^bRef.[83]; ^cRef.[86]

Tabela 16. Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) de frequência e intensidade harmônicas, para as moléculas HX livres, ν_i^{HX} , o deslocamento *redshift* em HX, $\Delta\nu^{\text{HX}}$, a intensidade de HX livre, A_i^{HX} , e a razão entre as intensidades de HX nos complexos lineares e livres, $A_i^{\text{HCN} \cdots \text{HX}} / A_i^{\text{HX}}$.

HX	Modo Vibracional	ν_i^{HX}	$\Delta\nu^{\text{HX}}$	A_i^{HX}	$A_i^{\text{HCN} \cdots \text{HX}} / A_i^{\text{HX}}$
X=F	Estiramento H-F	4096 (3962) ^a	-303 (-215) ^b	130,1 (77) ^c	7,8
X=Cl	Estiramento H-Cl	2928 (2888) ^a	-147 (-124) ^b	31,7 (32) ^c	18
X=CN	Estiramento H-C	3456 (3311) ^b	-95	67,2 (59) ^c	5,2
	Estiramento C≡N	2196	-11	1,9	0,7
	Deformação HCN ^{no plano}	764	80	42,4	1
	Deformação HCN ^{fora do plano}	764	80	42,4	1
X=CCH	Estiramento H-C	3425 (3282) ^b	-40	93,9	2,7
	Estiramento C≡C	2062	-9	0	0
	Deformação HCC ^{no plano}	769 (730) ^c	45	112 (89) ^c	0,9
	Deformação HCC ^{fora do plano}	769 (730) ^c	45	112 (89) ^c	0,9

^aValores de frequência em cm^{-1} e de intensidade em km mol^{-1} .

^{**}Valores experimentais entre parênteses.

^aRef.[71]; ^bRef.[83]; ^cRef.[86]

A partir dos valores apresentados nas Tabelas 13 a 16 podemos observar que os valores das frequências harmônicas são superestimadas quando comparadas aos resultados experimentais, comportamento que pode ser atribuído a não inclusão da

correção da anarmonicidade, ao truncamento do conjunto de base e ao tratamento incompleto de correlação eletrônica¹³⁻¹⁴.

Os valores das frequências de estiramento HX são deslocados para valores menores e, quanto maior a transferência de carga intermolecular, usando como referência as cargas corrigidas, maior será o efeito *redshift*. As Figuras 45 e 46 evidenciam uma relação linear entre a frequência de estiramento HX e a quantidade de carga transferida intermolecularmente em ambos os tipos de complexos de hidrogênio.

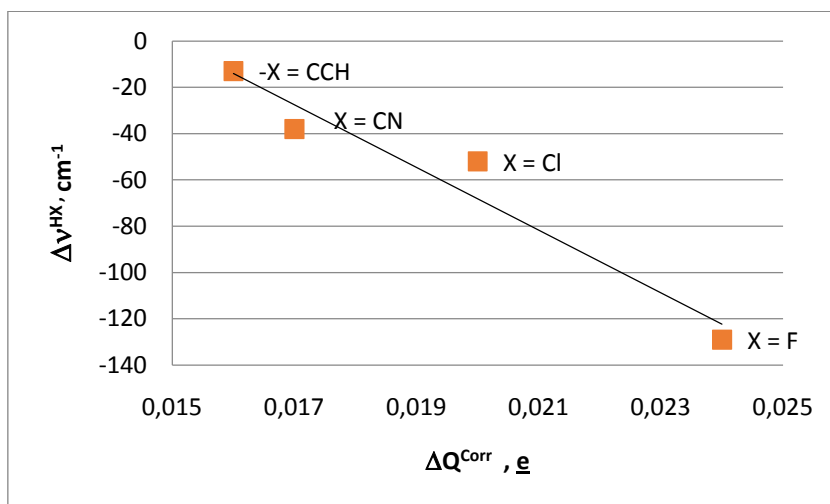


Figura 45: Gráfico do efeito *redshift* nos valores da frequência de estiramento HX, $\Delta \nu^{HX}$, versus os valores de transferência de carga corrigida, ΔQ^{Corr} para os complexos-T, empregando o método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear forneceu um coeficiente de correlação igual a 0,9445.

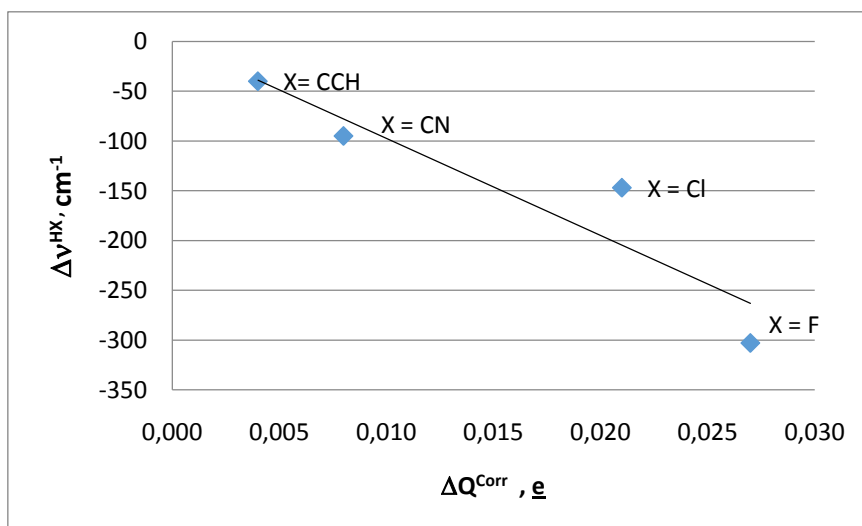


Figura 46: Gráfico do efeito *redshift* nos valores da frequência de estiramento HX, $\Delta \nu^{HX}$, versus os valores de transferência de carga corrigida, ΔQ^{Corr} para os complexos lineares empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear forneceu um coeficiente de correlação igual a 0,9896.

Visto que os valores da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , se correlacionam linearmente com os valores de transferência de carga, empregando o modelo de cargas corrigidas, ΔQ^{Corr} , conforme visualizamos nas Figuras 45 e 46, foi possível verificar que estes valores se correlacionam também com os valores de deslocamento das frequências de estiramento da ligação HX. Sendo nossa intuição comprovada, podemos prever indiretamente os valores da força da ligação de hidrogênio em HCCH---HX e HCN---HX considerando a série dos doadores de próton em questão. Neste contexto, os valores dos efeitos *redshift* na frequência de estiramento HX podem ser empregados para prever a força da ligação intermolecular, tanto do ponto de vista teórico, quanto experimental. Assim, quanto maior a carga transferida das espécies HCCH e HCN para as espécies doadoras de próton, HX, maior será o deslocamento da frequência de estiramento HX e, conseqüentemente, maior a força da ligação de hidrogênio.

As frequências de deformação harmônicas HX, com X = CN e CCH, são deslocadas para valores mais elevados após a formação dos complexos de hidrogênio. Podemos sugerir que, com a interação entre as espécies doadora e receptora de próton e conseqüente mudança de simetria das moléculas HCCH e HCN em relação às espécies livres, os movimentos de deformação se tornem mais dificultados necessitando de mais energia. Com a formação dos complexos-T, os modos de deformação em HCCH, antes degenerados nas moléculas livres, perdem a degenerescência. Podemos observar, a partir dos resultados das Tabelas 15 e 16, que o modo de deformação do plano sofre um deslocamento mais acentuado do que o seu valor correspondente fora do plano (*out of plane*). Por exemplo, segundo os cálculos MP2, o HCN livre possui frequência de deformação no plano degenerada com valor de 729 cm^{-1} e, na formação do complexo HCCH---HCN esta valor muda para 769 cm^{-1} , obtendo uma variação de 40 cm^{-1} quando a deformação ocorre no plano, e para 770 cm^{-1} com uma variação de 41 cm^{-1} para a deformação fora do plano. Já pelo método DFT/B3LYP, a primeira variação foi de 34 cm^{-1} e a segunda 37 cm^{-1} .

Já na formação dos complexos lineares, os modos de deformação HCN no plano e fora dele permanecem degeneradas., uma vez que, não há alteração na simetria molecular. Por exemplo, na formação do complexo HCN--- HCN, a frequência de deformação é deslocada para 796 cm^{-1} , no método MP2, permanecendo degenerada, enquanto que no método DFT/B3LYP esta frequência foi deslocada para o valor de 844 cm^{-1} .

5.4.2 FREQUÊNCIAS E INTENSIDADES HARMÔNICAS DAS MOLÉCULAS RECEPTORAS DE PRÓTON, HCCH E HCN.

As moléculas receptoras de próton, HCCH e HCN, são pouco afetadas pela formação do complexo de hidrogênio. A frequência do modo de estiramento HC na molécula HCCH também é deslocada para valores menores e podemos observar ainda, conforme vimos nos resultados das propriedades estruturais, um pequeno incremento nos comprimentos de ligação para H-C e C $\equiv$ C com a formação da interação intermolecular.

Entretanto, na espécie receptora de próton HCN, a frequência do modo de estiramento da ligação H-C também é deslocada para um valor menor, enquanto que a frequência de estiramento da ligação C $\equiv$ N é deslocada valores maiores. Por exemplo, para o complexo de hidrogênio HCN---HF temos um valor experimental⁸⁷ para a frequência de estiramento C $\equiv$ N igual a 24 cm⁻¹, mostrando uma boa concordância tanto com o valor calculado pelo método MP2/6-311++G(d,p) (21,9 cm⁻¹), quanto pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) (22,0 cm⁻¹).

5.4.3 NOVOS MODOS VIBRACIONAIS

A formação da ligação de hidrogênio dá origem a novos modos vibracionais que, geralmente, aparecem no espectro infravermelho em uma região de baixos valores de frequência. No entanto, para os complexos-T, verificamos um novo modo vibracional que surge em elevado valor de frequência, causado pela perda de linearidade da molécula de acetileno, receptora de próton, após a formação do complexo de hidrogênio, que é o modo de estiramento simétrico, antes inativo na molécula de acetileno livre. Este modo vibracional produz uma mudança na derivada do momento de dipolo na direção perpendicular ao eixo C $\equiv$ C, devido ao estiramento simétrico C-H, conforme exemplificamos na Figura 47 com HCCH---HF. A intensidade deste novo modo vibracional é muito fraca, por exemplo, para HCCH---HF, a frequência de estiramento é 1960 cm⁻¹ com uma intensidade de apenas 0,5 kJ mol⁻¹, empregando o método MP2/6-311++G(d,p), por sua vez, esses valores são iguais a 2055 cm⁻¹ e 1,4 km

mol^{-1} quando o método é DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Este comportamento também foi verificado para os demais complexos em ambos os métodos.

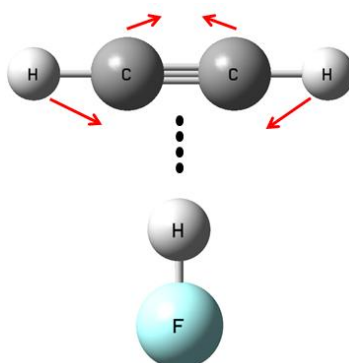


Figura 47: Ilustração do modo de estiramento simétrico HC no acetileno, antes inativo na molécula livre, devido a formação da ligação de hidrogênio com a espécie HF. Esta ilustração foi obtida empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Na Tabela 17 são mostrados os valores MP2/6-311++G(d,p) para os novos modos vibracionais que surgem no espectro devido a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.

Tabela 17: Valores MP2/6-311++g(d,p) para os novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos complexos de HCCH --- HX.

Modo	HCCH-HF	HCCH-HCl	HCCH-HCN	HCCH-HCCH
$\nu_{\text{Liig-H}}^{\text{Est}}$	108,4	72,9(87) ^a	73,3(82) ^b	60,3
A_i	0,75	0,6	0,2	0,1
$\nu_{\text{HX}}^{\text{Def.no Plano}}$	422,4	265,8	110	80,8
A_i	80	23,8	10,5	0,4
$\nu_{\text{HX}}^{\text{Def. fora do Plano}}$	463,6	221,7	63,8	49,8
A_i	125	33,7	25	0,1
$\nu_{\text{interm.}}^{\text{Def no Plano}}$	83,9	0,59	37,5	19,2
A_i	7	2,5	11,4	≈ 0

*Frequências em cm^{-1} e intensidades em Km.mol^{-1} .

^aRef.[83]; ^bRef.[88]

Para os complexos de hidrogênio HCCH---HCl e HCCH---HCN os valores de frequência de estiramento intermolecular, $\nu_{\text{lig-H}}^{\text{estiramento}}$, apresentam boa concordância com os resultados experimentais⁸⁹ de 87cm^{-1} e 82cm^{-1} , para ambos os métodos de cálculo empregados. Este novo modo vibracional é ilustrado na Figura 48 para o complexo de hidrogênio HCCH---HF. (para os demais complexos em ambos os métodos vide figura 72 do anexo)

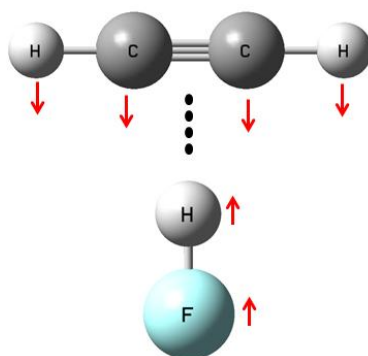


Figura 48: Ilustração do modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $v_{lig-H}^{estiramento}$, para o complexo de hidrogênio HCCH---HF empregando os resultados MP2/6-311++G(d,p).

Os novos modos vibracionais de deformação no plano e fora do plano para as espécies HF e HCl, que antes da formação da ligação intermolecular só apresentavam o modo de estiramento, $v_{HX}^{deformação\ no\ plano}$ e $v_{HX}^{deformação\ fora\ do\ plano}$, com X=F e Cl, mostram que H-X se desloca perpendicularmente ao eixo C_2 do complexo-T, conforme mostramos na Figura 49 para o complexo de hidrogênio HCCH---HF. (Para os demais complexos em ambos os métodos, vide figura 73 do anexo).

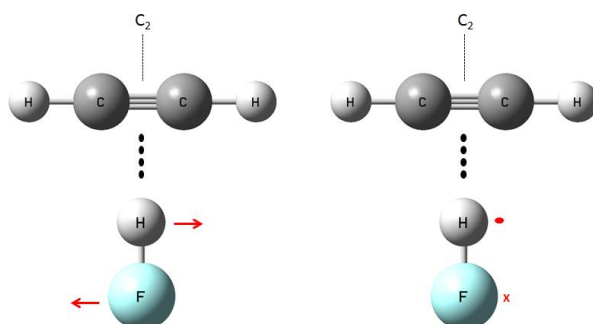


Figura 49: Ilustração dos modos vibracionais de deformação “no plano” e “fora do plano” para o átomo de hidrogênio em HF no complexo HCCH-HF empregando resultados MP2/6-311++G(d,p). Simbologia: “→” o H se desloca para a direita e “←” o H se desloca para a esquerda no plano do complexo-T e “•” o H sai do plano que contém o complexo-T e “x” o H entra no plano que contém o complexo-T.

O modo vibracional de mais baixa frequência corresponde à vibração de deformação intermolecular ilustrados nas Tabela 16 e 17, onde cada átomo do complexo de hidrogênio se move perpendicularmente ao respectivo eixo molecular de ambas as espécies HCCH e HX. A Figura 50 exemplifica este modo vibracional para o complexo de hidrogênio HCCH---HF.

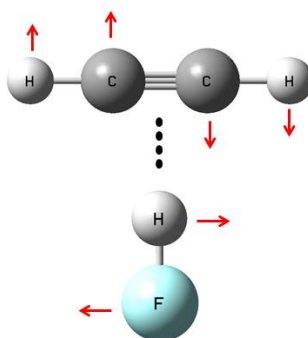


Figura 50: Modo vibracional de deformação da ligação de hidrogênio para o complexo $HCCH\cdots HF$ empregando os resultados dos cálculos MP2/6-311++G(d,p). (para os demais complexos em ambos os métodos, vide figura 74 do anexo).

Na Tabela 18 são apresentados os resultados MP2/6-311++G(d,p). para os novos modos vibracionais que surgem no espectro devido a formação dos complexos de hidrogênio $HCN\cdots HX$.

Tabela 18. Valores MP2/6-311++G(d,p), dos novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos complexos $HCN\cdots HX$.

Modo Vibracional	HCN-HF	HCN-HCl	HCN-HCN	HCN-HCCH
$\nu_{\text{lig-H}}^{\text{estiramento}}$	159(168) ^a	103(111) ^a	107(119) ^b	84
A_i	3,6	2,8	1,4	0,7
$\nu_{\text{HCN}}^{\text{deformação}}$	80	49,6	44	35
A_i	9,8	17,4	4,2	23,7
$\nu_{\text{HX}}^{\text{deformação}}$	604	366	127	100
A_i	163	54	48	5,4

*Frequências em cm^{-1} e intensidades em Km mol^{-1} .
Valores experimentais em parênteses. ^aRef.[11]; ^bRef.[88]

Os valores de frequência de estiramento intermolecular, $\nu_{\text{lig-H}}^{\text{estiramento}}$, obtidos pelos métodos MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), cujo modo exemplificamos na Figura 51, apresentam resultados em excelente concordância com os valores experimentais disponíveis. Os valores de frequência de estiramento intermolecular dos complexos lineares $HCN\cdots HX$ são maiores do que os respectivos valores encontrados para os complexos-T. Isto está concordante com o fato de que os complexos lineares possuem maiores valores de energia de ligação de hidrogênio do que os seus correspondentes complexos-T.

Convém ainda ressaltar que os valores da frequência de estiramento intermolecular dos complexos lineares seguem a mesma tendência observada para os complexos-T ao longa da série HX.

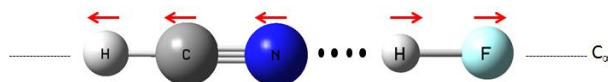


Figura 51: Modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{\text{lig-H}}^{\text{estiramento}}$ para o complexo HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). (para os demais complexos em ambos os métodos, vide figura 75 do anexo).

Assim como nos complexos-T, também foi observado que a intensidade de estiramento intermolecular dos complexos HCN--HX é muito fraca, sendo inferior a 5 km mol⁻¹. O novo modo de deformação, $\nu_{\text{HX}}^{\text{deformação}}$, duplamente degenerado, está associado à molécula doadora de próton, HX, que se desloca perpendicularmente ao eixo C_∞ do complexo linear, conforme mostra a Figura 52 abaixo,

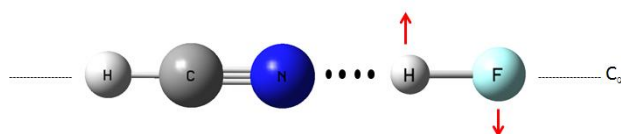


Figura 52: Modo de deformação no plano para a molécula HF deslocando-se perpendicularmente ao eixo C_∞ do complexo linear HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). (para os demais complexos em ambos os métodos, vide figuras 76 do anexo).

O outro modo de deformação, também duplamente degenerado, está associado à molécula receptora de próton, HCN, $\nu_{\text{HCN}}^{\text{deformação}}$. Este novo modo de deformação, o qual é mostrado esquematicamente na Figura 53 abaixo, para o complexo HCN---HF, surge em uma região do espectro vibracional de menor frequência em relação ao modo de deformação HX.

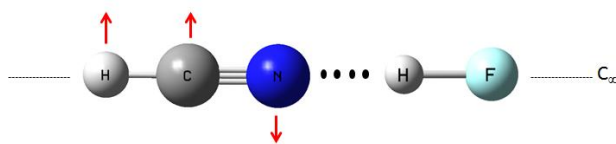


Figura 53: Modo de deformação no plano para HCN deslocando-se perpendicularmente ao eixo C_∞ do complexo HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). (para os demais complexos em ambos os métodos, vide figura 77 do anexo).

Podemos observar também, através das figuras 54 e 55, o aparecimento de novos modos vibracionais e o deslocamento para valores de frequências menores da ligação de estiramento de HX após a formação da ligação de hidrogênio, através da análise do espectro de infra – vermelho das moléculas livres e após a sua complexação.

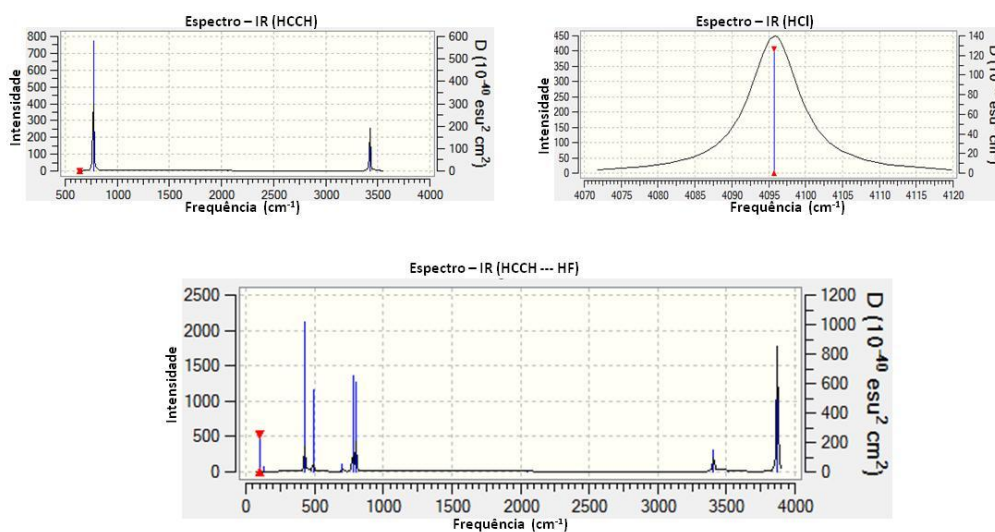


Figura 54. Espectro infra – vermelho para os monômeros HCCH e HF livres e após a formação do complexo – T HCCH---HF, pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) (Para os demais complexos, vide figura 82 do apêndice).

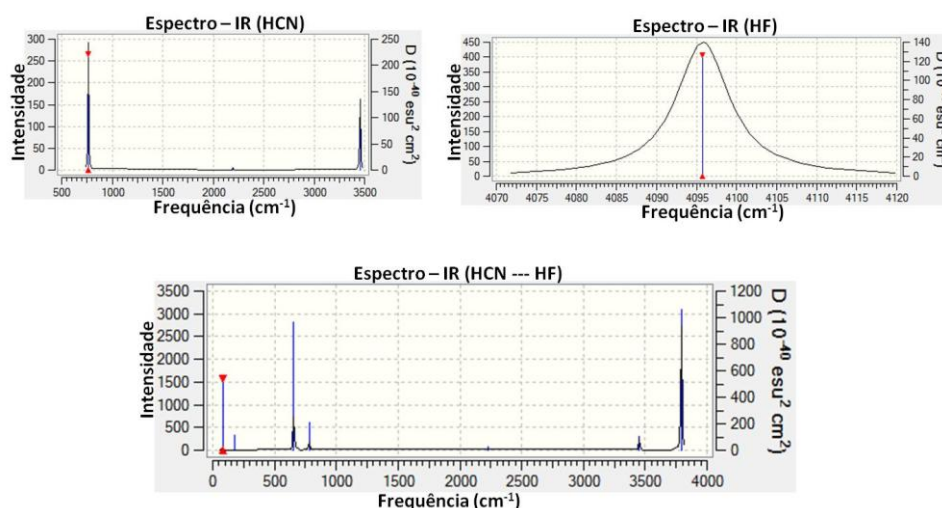


Figura 55. Espectro infra – vermelho para os monômeros HCN e HF livres e após a formação do complexo linear HCN---HF, pelo método MP2/6-311++G(d,p). (Para os demais complexos, vide a figura 82 do apêndice).

5.5 APLICAÇÃO DA TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS NO ESTUDO DOS COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO

De acordo com a QTAIM³⁰⁻³¹, para investigar a formação de uma ligação de hidrogênio é necessário considerar a topologia correta do Vetor Campo Gradiente (Gradient Vector Field)⁹⁰, que é evidenciada pelo surgimento do ponto crítico de ligação, BCP, no caminho entre o átomo de hidrogênio em HX e o HCCH ou HCN. Esses BCP's possuem propriedades típicas de camada fechada, onde o valor da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, é relativamente pequeno e o valor do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, é positivo, indicando a presença da ligação de hidrogênio intermolecular HCCH---HX e HCN---HX.

A densidade eletrônica no ponto crítico de ligação está relacionada com a ordem de ligação e, conseqüentemente, com a força da ligação. Desse modo, o aumento da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação pode favorecer uma estrutura de ressonância nos compostos sob estudo. Essa hipótese já foi considerada quando se fez a suposição para explicar o comportamento das cargas.

Os valores de densidade eletrônica e do laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação (BCP) do caminho de ligação intermolecular obtidos com os métodos MP2 e DFT/B3LYP, utilizando o programa AIM 2000³¹, são apresentados nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19: Valores MP2/6-311++G(d,p) de densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio para os complexos HCCH --- HX e HCN --- HX. Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .

MP2		
	$\rho(\vec{r})$	$\nabla^2\rho(\vec{r})$
HCCH---HF	0,1288	0,0112
HCCH---HCl	0,0089	0,0058
HCCH---HCN	0,0066	0,0046
HCCH---HCCH	0,0051	0,0034
HCN---HF	0,0224	0,0249
HCN---HCl	0,0146	0,0142
HCN---HCN	0,0112	0,0113
HCN---HCCH	0,0080	0,0076

Tabela 20: Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) de densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio para os complexos HCCH --- HX e HCN --- HX. Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .

DFT/B3LYP		
	$\rho(\vec{r})$	$\nabla^2\rho(\vec{r})$
HCCH---HF	0,1747	0,0013
HCCH---HCl	0,0117	0,0075
HCCH---HCN	0,0072	0,0048
HCCH---HCCH	0,0049	0,0031
HCN---HF	0,0307	0,0262
HCN---HCl	0,0197	0,0164
HCN---HCN	0,0137	0,0123
HCN---HCCH	0,0094	0,008

Os baixos valores de densidade eletrônica acompanhados de valores positivos do Laplaciano da densidade eletrônica no BCP do caminho da ligação intermolecular entre as espécies receptoras de próton (HCCH e HCN) e as espécies doadoras de próton (HX) em todos os complexos de hidrogênio confirmam a possibilidade de uma ligação de hidrogênio intermolecular. Este fato pode ser comprovado através das estruturas apresentadas na Figura 56, as quais foram geradas com o programa AIM 2000³¹. A partir dessas estruturas é possível confirmar a presença do ponto crítico de ligação entre as espécies receptoras de próton e o HF.

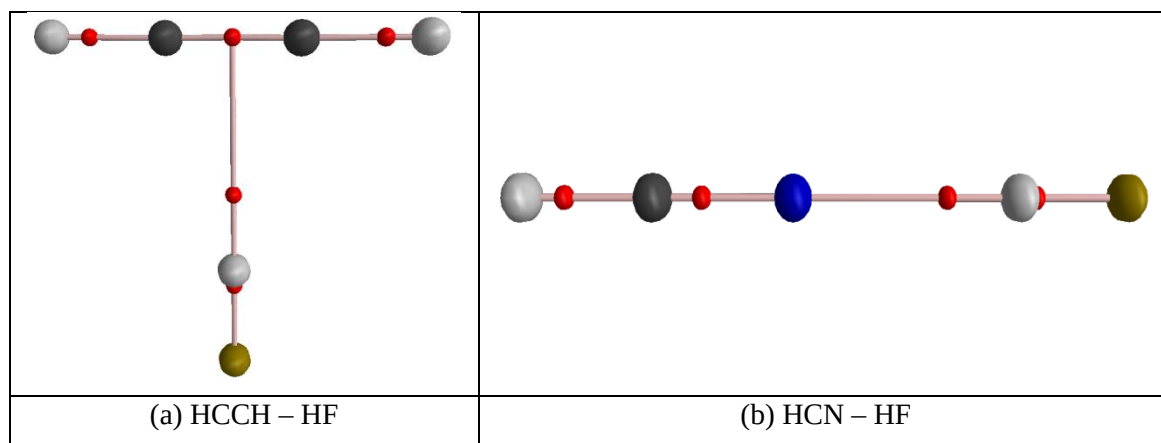


Figura 56: Ilustração dos BCP's em (a) complexo-T (HCCH---HF) e (b) complexo linear (HCN---HF) caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Os pontos vermelhos nas estruturas (a) e (b) representam os pontos críticos de ligação. (para os demais complexos em ambos os métodos, vide figura 83 do apêndice).

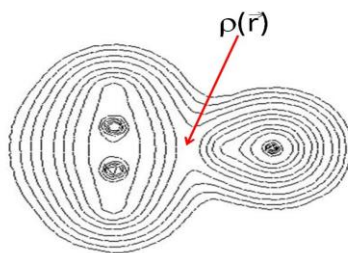


Figura 57: Mapa de contorno ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas de contorno para o complexo – T, HCCH---HF com o método MP2/6-311++G(d,p). (para os demais complexos em ambos os métodos, vide figura 84 do apêndice).

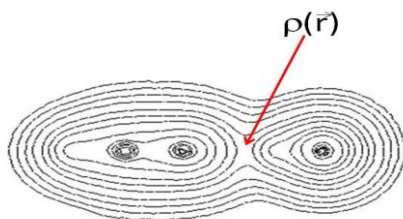


Figura 58: Mapa de contorno ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas de contorno para o complexo linear, HCN---HF, com o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). (para os demais complexos em ambos os métodos, vide figura 85 do apêndice).

De acordo com as Figuras 57 e 58, os baixos valores de densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, existente entre os monômeros constituintes dos complexos de hidrogênio auxilia na evidência da formação da ligação de hidrogênio, sendo este comportamento observado em todos os complexos---T e lineares com ambos os métodos MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

As Figura 59 (b) e (d) ilustram na cor vermelha o laplaciano da densidade eletrônica como sendo negativo, $\nabla^2\rho(r) < 0$, ou seja, um valor de mínimo correspondendo, portanto, a uma densidade máxima indicando uma interação compartilhada (tipo ligações covalentes) e, na cor verde o laplaciano da densidade eletrônica positivo, $\nabla^2\rho(r) > 0$, indicando uma região de baixa densidade eletrônica que representa uma interação de camada fechada (tipo ligação de hidrogênio).

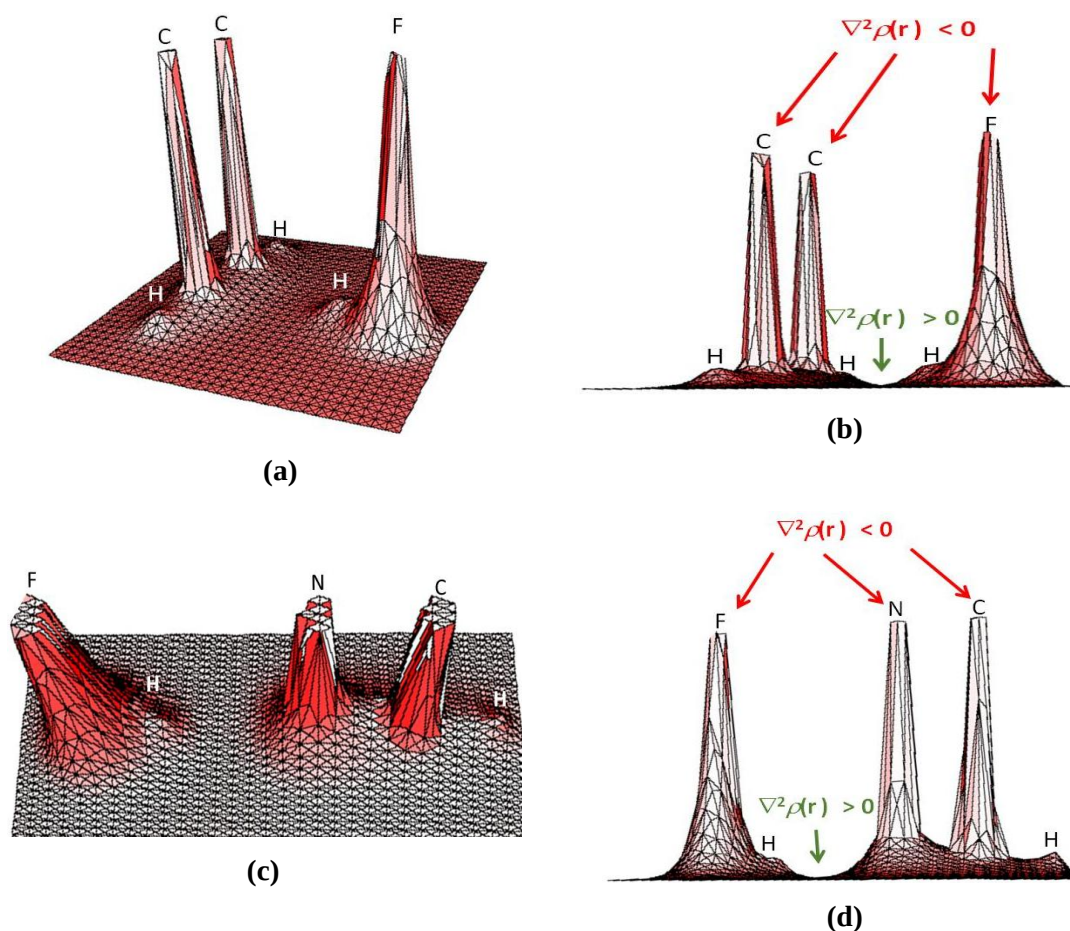


Figura 59: Mapas de relevo da densidade eletrônica para complexo-T, HCCH---HF em (a) e (b) e para o complexo linear HCN---HF em (c) e (d) com o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). (para os demais complexos em ambos os métodos, vide figura 86 do apêndice).

Como discutido anteriormente, após a formação dos complexos de hidrogênio, ocorre um incremento no comprimento da ligação HX, sendo esse incremento mais pronunciado na molécula de HF. Com o auxílio da QTAIM³¹, podemos observar uma variação de densidade eletrônica no BCP da ligação HX, após a formação do complexo de hidrogênio. Nas Figuras 60 e 61, os gráficos mostram que a variação de densidade eletrônica no BCP de HX apresenta uma boa correlação linear com o incremento no comprimento de ligação HX, para ambos complexos estudados.

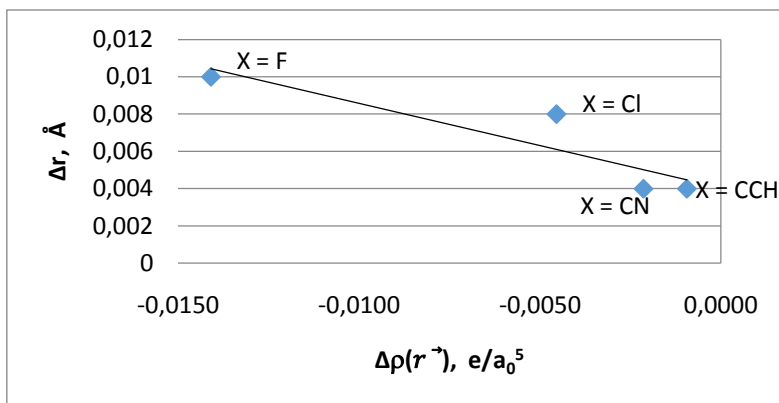


Figura 60: Valores de incremento da ligação HX, Δr , versus os valores da variação da densidade eletrônica, $\Delta \rho(r \vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos-T, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8137.

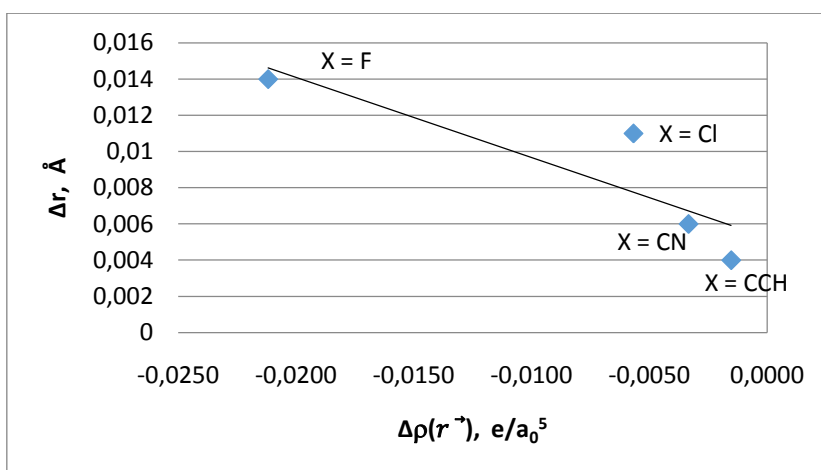


Figura 61: Valores de incremento da ligação HX, Δr , versus os valores da variação da densidade eletrônica, $\Delta \rho(r \vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,7592.

Os valores de densidade eletrônica no BCP do caminho da ligação intermolecular se relacionam com os valores da energia da ligação de hidrogênio, ou seja, quanto maior a densidade eletrônica no BCP, maior a energia da ligação de hidrogênio. Este fato pode ser observado nos gráficos das Figuras 62 e 63 abaixo.

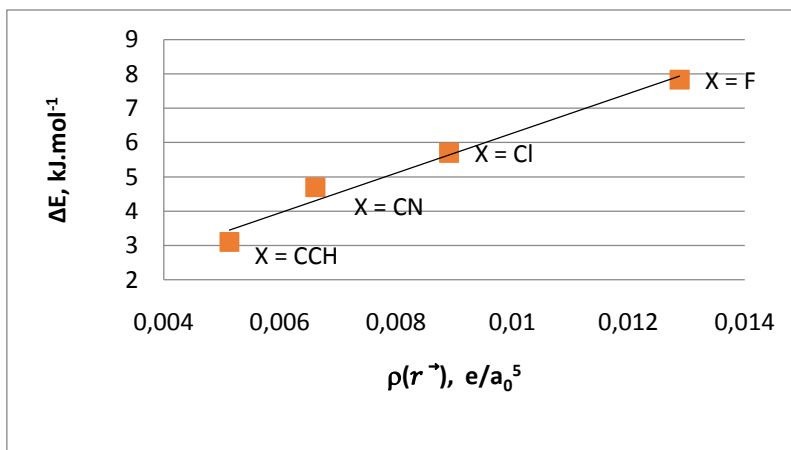


Figura 62 Valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus valores da densidade eletrônica, $\rho(r^*)$, no BCP da ligação de hidrogênio, para os complexos-T, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9751.

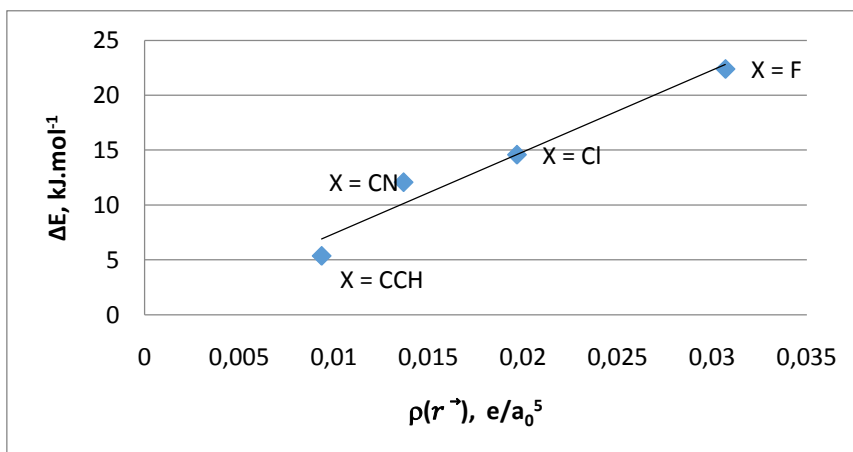


Figura 63: Valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus valores da densidade eletrônica, $\rho(r^*)$, no BCP da ligação de hidrogênio, para os complexos lineares, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9574.

Como já discutido anteriormente, com a formação dos complexos de hidrogênio, há o incremento da ligação HX, enfraquecendo a ligação HX. Este fato pode ser observado a partir do espectro de infravermelho, onde a banda referente à ligação HX é deslocada para valores menores de frequência. Como relacionamos o incremento da ligação HX com a variação da densidade eletrônica, podemos também relacionar os valores da densidade eletrônica com os valores da mudança da frequência de estiramento HX, sendo observado este comportamento nos gráficos das Figuras 64 e 65.

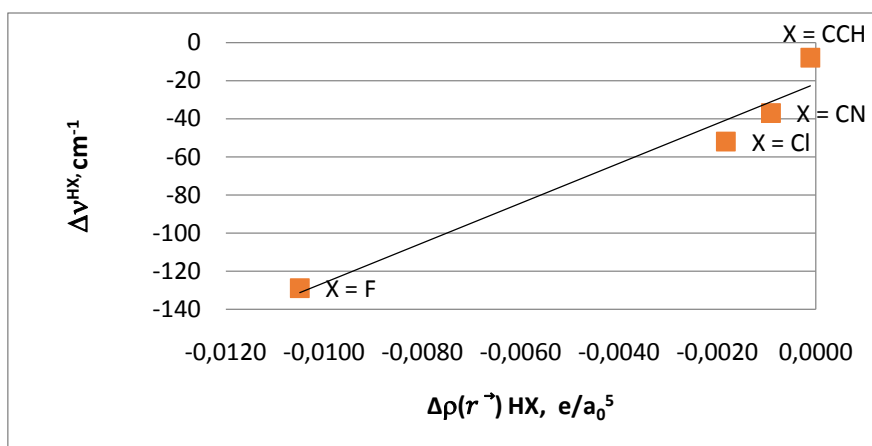


Figura 64: Gráfico dos valores de deslocamento do modo de estiramento HX, $\Delta\nu^{HX}$ versus os valores da variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(r^-)$, no BCP da ligação HX, para os complexos-T, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,954.

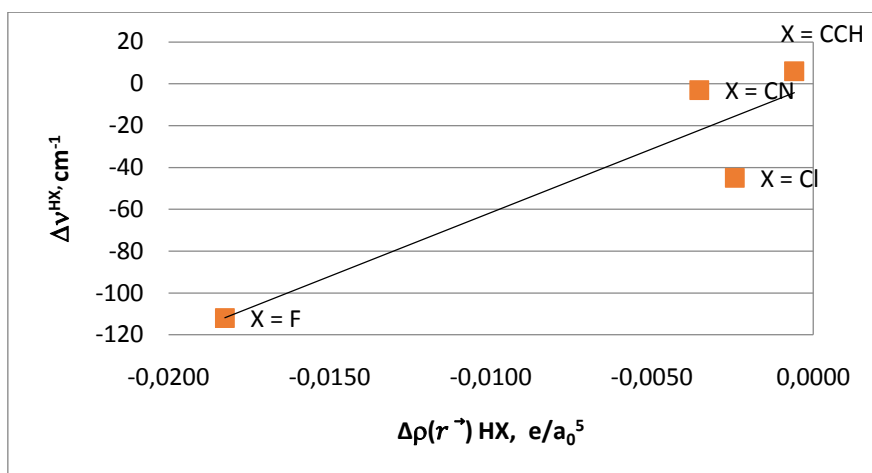


Figura 65: Gráfico dos valores de deslocamento do modo de estiramento HX, $\Delta\nu^{HX}$ versus os valores da variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(r^-)$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,8399.

5.6 ESTUDOS NBO

A partir do estudo dos orbitais naturais de ligação (NBO²³), analisaremos a interação dos orbitais π da molécula receptora de prótons, através da variação da ocupação dos orbitais π ligantes do átomo do carbono do acetileno ($\pi C\equiv C$) e do átomo anti-ligante do hidrogênio receptor de carga eletrônica da molécula HX (σ^*HX), da análise do percentual do orbital p na ligação π e na energia de interação existente entre estes orbitais envolvidos na ligação (E^2) para evidenciar a formação da ligação de hidrogênio para os complexos – T (HCCH --- HX).

Tabela 21: Valores MP2/6-311++G(d,p), para os complexos HCCH --- HX, dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), dos orbitais ligantes $\pi C \equiv C$ (variação da ocupação) e anti-ligante σ^*HX em unidade de elétrons. Os valores percentuais de hibridização p do Carbono na ligação $C \equiv C$ (variação de percentual p). Energia de interação $n(\pi C \equiv C) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol.

Espécie – Complexo	HCCH $n(\pi C \equiv C)$	HX $n(\sigma^*HX)$	$np\%$	E^2
HCCH	1,99985	---	99,83%	----
HF	---	0,0000	----	----
HCCH - HF	1,99236 (-0,00749)	0.00649	98,49% (-1,34%)	3,46
HCCH	1,99985	---	99,83%	----
HCl	---	0,0000		----
HCCH - HCl	1,99376 (-0,00609)	0.00574	99,58% (-0,25%)	2,60
HCCH	1,99985	---	99,83%	----
HCN	---	0,0000		----
HCCH - HCN	1,99589 (-0,00396)	0,01194	99,74% (-0,09%)	1,86
HCCH	1,99985	---	99,83%	----
HCCH	---	0,0000		----
HCCH - HCCH	1,99729 (-0,00256)	0,00774	99,82% (-0,01%)	1,01

Tabela 22: Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) para os complexos HCCH --- HX, dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), dos orbitais ligantes $\pi C \equiv C$ (variação da ocupação) e anti-ligante σ^*HX em unidade de elétrons. Os valores percentuais de

hibridização p do Carbono na ligação $C\equiv C$ (variação de percentual p). Energia de interação $n(\pi C\equiv C) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol.

Espécie – Complexo	HCCH $n(\pi C\equiv C)$	HX $n(\sigma^*HX)$	$np\%$	E^2
HCCH	1,99957	----	99,93%	----
HF	----	0,000	----	----
HCCH - HF	1,98387 (-0,0157)	0,01498	99,78% (-0,15%)	5,2
HCCH	1,99957	----	99,93%	----
HCl	----	0,000	----	----
HCCH - HCl	1,98494 (-0,01463)	0,0143	99,90% (-0,03%)	3,72
HCCH	1,99957	----	99,93%	----
HCN	----	0,000	----	----
HCCH - HCN	1,99348 (-0,00609)	0,01703	99,88% (-0,05%)	1,78
HCCH	1,99957	----	99,93%	----
HCCH	----	0,000	----	----
HCCH - HCCH	1,99705 (-0,00252)	0,00835	99,70% (-0,23%)	0,9

Podemos observar a partir das tabelas 21 e 22, que há uma diminuição da ocupação dos orbitais ligantes do carbono da molécula receptora de prótons ($\pi C\equiv C$), ocasionado pela transferência destes orbitais para os orbitais anti-ligantes do hidrogênio da molécula doadora de prótons (σ^*HX), assim como ocorreu uma diminuição no percentual p da ligação π que ocorre entre os carbonos do acetileno e que a molécula HF apresentou a maior interação $n(\pi C\equiv C) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol, fato este observado devido a grande eletronegatividade do elemento flúor.

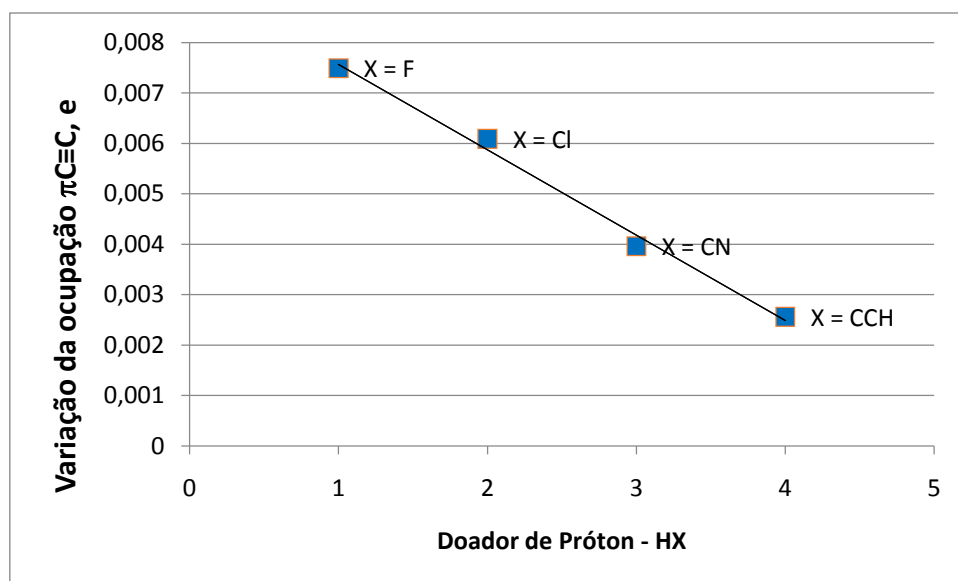


Figura 66: Variação da ocupação dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), dos orbitais ligantes $\pi C \equiv C$ e anti-ligante σ^*HX pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), complexos – T, em unidade de elétrons. O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9926.

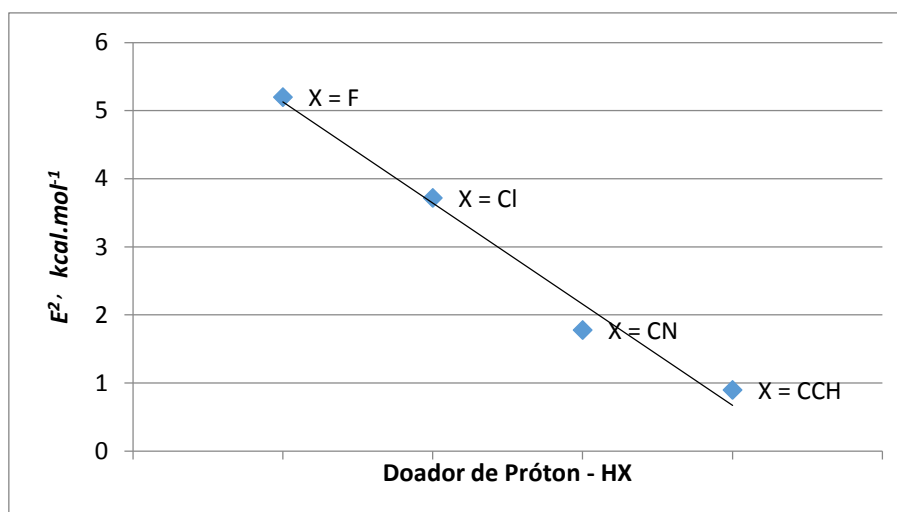


Figura 67: Energia de interação $n(\pi C \equiv C) \rightarrow \sigma^*(HX)$ (E^2) em kcal.mol⁻¹ método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) complexos – T. o ajuste linear fornece um coeficiente de correlação linear igual a 0,9817.

A partir da análise dos gráficos 66 e 67 e das tabelas 21 e 22, podemos perceber que a ligação de hidrogênio, apresenta uma boa correlação linear com a ocupação dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) calculada a partir da variação dos orbitais ligantes $\sigma C-H$ da molécula receptora de prótons (HCCH) e o valor da interação $n(\pi C \equiv C) \rightarrow \sigma^*(HX)$ (E^2) em kcal.mol⁻¹ e ainda observar uma diminuição percentual do orbital p envolvido na ligação de hidrogênio, fatos que foram observado tanto pelo método MP2/6-311++G(d,p), como pelo método B3LYP/6-311++G(d,p).

A partir da figura 68, podemos observar a formação da ligação de hidrogênio, pela interação do orbital π ligante da molécula do acetileno e o orbital σ^* do hidrogênio da molécula de HF.

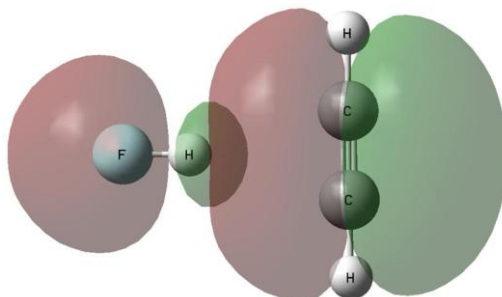


Figura 68: Ilustração dos orbitais NBO entre o orbital π (espécie receptora de prótons $\pi\text{C}\equiv\text{C}$) e o orbital anti-ligante da espécie doadora de prótons ($\sigma^*\text{H-F}$), método MP2/6-311++G(d,p).

Analizamos também através das tabelas 23 e 24, o envolvimento do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio (PL – N), através da sua variação da ocupação e do átomo anti-ligante do hidrogênio receptor de carga eletrônica da molécula HX ($\sigma^*\text{HX}$) e na energia de interação existente entre estes orbitais envolvidos na ligação (E^2) para evidenciar a formação da ligação de hidrogênio para os complexos lineares ($\text{HCN} \cdots \text{HX}$).

Tabela 23: Valores MP2/6-311++G(d,p), para os complexos HCN - HX, dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), do par de elétrons livres do nitrogênio (PL - N) (variação da ocupação) e anti-ligante σ^*HX em unidade de elétrons. Energia de interação $n(PL - N) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol

Espécie – Complexo	HCN n(PL - N)	HX n(σ^*HX)	E^2
HCN	1,98273	----	----
HF	----	0,0000	----
HCN - HF	1,97412 (-0,00861)	0,01078	8,19
HCN	1,98273	----	----
HCl	----	0,0000	----
HCN - HCl	1,97622 (-0,00651)	0,00789	4,87
HCN	1,98273	----	----
HCN	----	0,0000	----
HCN - HCN	1,97752 (-0,00521)	0,01426	4,83
HCN	1,98273	----	----
HCCH	----	0,0000	----
HCN - HCCH	1,98029 (-0,00244)	0,00884	2,6

Tabela 24: Valores B3LYP/6-311++G(d,p), para os complexos HCN - HX, dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), do par de elétrons livres do nitrogênio (PL - N)

(variação da ocupação) e anti-ligante σ^*HX em unidade de elétrons. Energia de interação $n(PL - N) \rightarrow \sigma^*(HX)$ em kcal/mol

Espécie – Complexo	HCN $n(PL - N)$	HX $n(\sigma^*HX)$	E^2
HCN	1,97872	----	----
HF	----	0,000	----
HCN $\cdots$ HF	1,95654 (-0,02218)	0,02602	12,06
HCN	1,97872	----	----
HCl	----	0,000	----
HCN $\cdots$ HCl	1,9607 (-0,01802)	0,02089	7,02
HCN	1,97872	----	----
HCN	----	0,000	----
HCN $\cdots$ HCN	1,96817 (-0,01055)	0,02319	5,5
HCN	1,97872	----	----
HCCH	----	0,000	----
HCN $\cdots$ HCCH	1,9747 (-0,00402)	0,01118	2,52

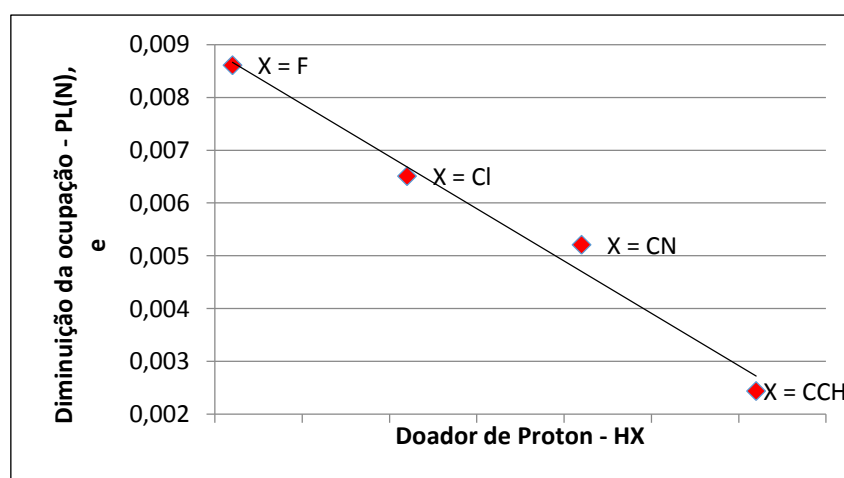


Figura 69: Variação da ocupação dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO), do par de elétrons livres do nitrogênio (PL – N) e anti-ligante σ^*HX pelo método MP2/6-311++G(d,p), complexos lineares, em unidade de elétrons. O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9815.

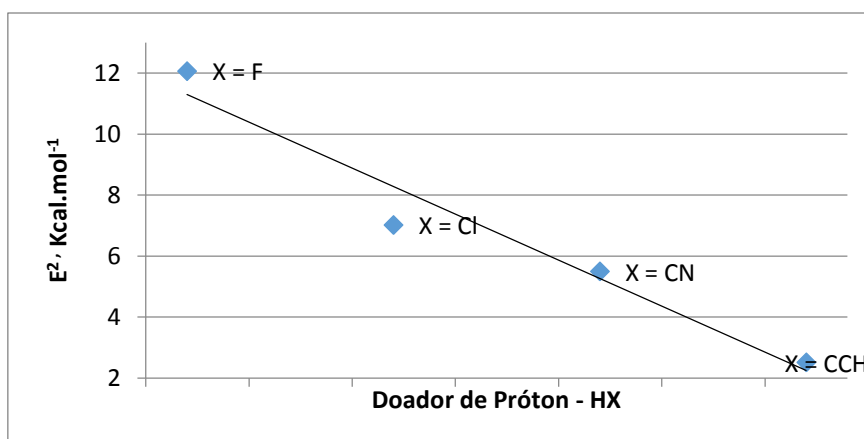


Figura 70: Energia de interação $n(\text{PL} - \text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{HX})$ em kcal/mol método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) complexos – T. o ajuste linear fornece um coeficiente de correlação linear igual a 0,9518.

Assim como nos complexos – T, os complexos lineares (HCN---HX), também apresentaram uma boa correlação linear com a ocupação dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) calculada a partir da variação da ocupação do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio com o orbital anti-ligante da molécula doadora de prótons $n(\text{PL} - \text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{HX})$ em kcal/mol, esta correlação também foi observada pelos dois métodos MP2/6-311++G(d,p) e o B3LYP/6-311++G(d,p), figuras 69 e 70.

A figura 71 representa a interação do par de elétrons livre presente na molécula de HCN com o orbital σ^* do hidrogênio presente na molécula de HF. Comparando esta interação com a interação observada na figura 68, podemos perceber um aumento mais pronunciado do orbital σ^* do hidrogênio do HF, devido a uma maior energia de interação presente no sistema HF --- HCN.

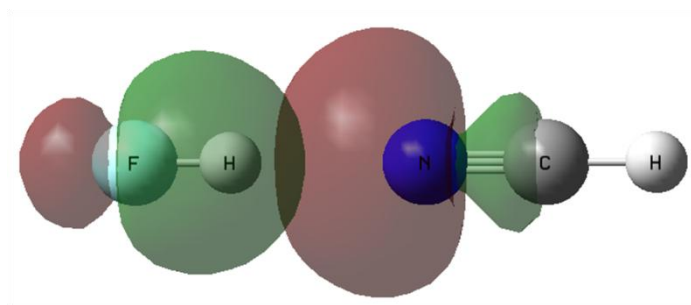


Figura 71: Ilustração dos orbitais NBO entre o par de elétrons livres da molécula receptora de prótons (HCN) e o orbital anti-ligante da espécie doadora de prótons, $(\text{PL} - \text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{HX})$ método MP2/6-311++G(d,p).

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Após a realização de cálculos *ab initio*, pelos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), para complexos – T (HCCH---HX) e lineares (HCN--- HX) com X = F, Cl, CN e CCH, com a otimização completa de suas geometrias, obtive propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos complexos de hidrogênio, observando um deslocamento da frequência de estiramento das moléculas HX para valores mais baixos e com maior intensidade, causada pelo enfraquecimento desta ligação, havendo um aumento de seu comprimento, motivado pela formação da ligação de hidrogênio intermolecular, este fato foi bem observado pelos dois níveis de cálculo. Foi observado também a perda da linearidade da molécula do acetileno após a complexação, devido a transferência de carga π da ligação $C\equiv C$, esta transferência também foi evidenciada pela diminuição do caráter p no estudo NBO.

Usando os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), obtivemos um bom resultado quando comparado com valores experimentais das propriedades estudadas neste trabalho, energia de ligação de hidrogênio, ΔE , momento de dipolo, μ , incremento no momento de dipolo, $\Delta\mu$, propriedades vibracionais. No referente à transferência de carga intermolecular, as cargas de Mulliken, AIM e NBO, não tiveram bons resultados, neste ponto as cargas corrigidas foram as que melhor descreveram este fenômeno.

A teoria AIM teve relevante importância neste trabalho, pois foi identificado regiões de máximos e de mínimos de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e o laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(\vec{r})$ no ponto crítico de ligação, BCP, formado entre os monômeros dos complexos, observando-se baixos valores para o primeiro e valores negativos para o segundo, o que evidencia a formação da ligação de hidrogênio.

Através do estudo NBO, podemos observar a interação dos orbitais π , com a diminuição da ocupação dos orbitais ligantes do átomo do carbono do acetileno ($\sigma C-H$) e também a diminuição da ocupação do par de elétrons livres do nitrogênio (PL – N), ocasionados pelo átomo anti-ligante do hidrogênio receptor de carga eletrônica da molécula HX (σ^*HX) e seus respectivos valores de energia de interação entre os orbitais envolvidos na ligação (E^2).

De acordo com o descrito acima, podemos concluir que com os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com o auxílio das teorias AIM e NBO, obtivemos resultados bastantes satisfatórios para o estudo de ligações de hidrogênio desenvolvidos neste trabalho.

CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS FUTURAS

A região espectral denominada terahertz abrange a faixa de 300 GHz ($\lambda = 1\text{mm}$) a 10 THz ($\lambda = 30\text{ }\mu\text{m}$). A espectroscopia realizada nesta região espectral ainda não alcançou o estágio de desenvolvimento tecnológico das espectroscopias mais convencionais associadas às regiões do ultravioleta/visível, infravermelho ou de microondas. A causa principal deste atraso está na dificuldade em gerar e detectar a radiação eletromagnética de frequência na faixa terahertz. Os novos modos vibracionais intermoleculares podem ser detectados com o uso dessa espectroscopia e, neste sentido, uma das propostas futuras para este trabalho consiste em realizar estudos experimentais empregando a espectroscopia THz para obter os espectros dos sistemas aqui estudados e, conseqüentemente, os novos modos vibracionais. O espectrômetro Terahertz foi adquirido pelo Instituto de Química da Unicamp via Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e nosso grupo de química teórica faz parte da equipe multidisciplinar responsável pelas aplicações em ligações de hidrogênio.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Atkins, Peter; Jones, Loreta; Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente, Porto Alegre: Bookman, 2001.
- [2] Pauling L., Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 14 (1928) 349
- [3] Pimentel G. C. e McClellan A. L., The Hydrogen Bond, W.H.Freeman and Company, New York, (1959).; Vinagrov S. N. e Linnell R. H., Hydrogen Bonding, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1970).
- [4] Desiraju G. R. e Steiner T., The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [5] Jeffrey G. A., An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York, (1997).
- [6] Emsley J., Chem. Soc. Rev., 9 (1980) 91.
- [7] IUPAC. Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J.; *Pure Appl. Chem.***2011**, 83, 1619;
- [8] Bueno, Willie Alves, Ligação de Hidrogênio. Editora da Universidade de São Paulo/Editora McGraw-Hill do Brasil Ltda.
- [9] Bueno, W.A.; “*Ligação de Hidrogênio*”, Ed. McGraw-Hill do Brasil, Br, (1979).
- [10] Pimentel G. C. e McClellan A. L., The Hydrogen Bond, W. H. Freeman, San Francisco (1960).
- [11] Hamilton W. C. e Ibers J. A., Hydrogen Bonding in Solids, W. A. Benjamin, New York (1968).
- [12] Buckingham A. D. e Fowler P. W., Can. J. Chem. 63 (1985) 2018.
- [13] Jeffrey G. A., An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York, (1997).
- [14] Scheiner S., Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective, Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [15] Desiraju G. R. e Steiner T., The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [16] Arunan E., Desiraju G. R., et al., Pure Appl. Chem., 83 (8) (2011) 1619.
- [17] Klein R. A., J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 13931 E Klein R. A., Chem. Phys. Lett., 425 (2006) 128.
- [18] Raghavendra B., Mandal P. K., et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 8 (2006) 5276.
- [19] Bondi A., J. Phys. Chem., 68 (1964) 441.
- [20] Prichard D.G., Nandi R.N. and Muentner J.S., J.Chem.Phys., 89, 115 (1988).

- [21] GaussView Program, Version 5, Dennington R., Keith T., Millam J., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [22] DFT=Hohenberg P. e Kohn W.; Phys. Rev. B., 136 (1964) 864. Politzer P., Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry, Elsevier Science B. V., Amsterdam, (1995). B3LYP= Becke A. D., J. Chem. Phys., 98 (1993) 1372. ; Lee C., Yang W. e Parr R. G., Phys. Rev., 37 (1988) 785.
- [23] Møller C. e Plesset M.S., Note on the Approximation Treatment for Many-electron Systems, Phys. Rev., 46 (1934) 618.
- [24] Hariharan, P.C. e Pople, J.A., Influence of Polarization Functions on MO Hydrogenation Energies, Theor. Chim. Acta, 28 (1973) 213.
- [25] Gaussian 09, Revision A.1, 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, N. J.; 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.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [26] Latajka Z. and Bouteiller Y. , J. Chem.Phys., 101, 9793 (1994).
- [27] Kestner N.R., J.Chem.Phys., 48, 252 (1968).
- [28] Boys S.F. and Bernardi F. , Mol. Phys., 19, 553 (1970).
- [29] Bader R. F. W., Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press: Oxford (1990). Bader R.F.W., Larouche A., Gatti C., Carrol M.T., MacDougall P.J. e Wiberg K.B., J. Chem. Phys., 87 (1987) 1142. Bader R.F.W. e Matta C.F., J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 8385.
- [30] AIM 2000 Program, Biegler-König F., Schönbohm J. e Bayles D., Fachbereich Mathematik und Technik, Fachhochschule Bielefeld, Am Stadtholz 24, 33609 Bielefeld, Germany, Department of Chemistry, McMaster University, 1280 Main St. W, Hamilton, Ontario, L8S4M1, Canadá.

- [31] NBO 6.0: Natural Bond Orbital Analysis Program, Glendening E. D., Landis C. R. e Weinhold F., J. Comp. Chem., 34 (2013) 1429.
- [32] M. Born e J.R. Oppenheimer, Annl. Phys. **84**, 457(1927).
- [33] A. Szabo e N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover, New York, 1982.
- [34] J. D. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Livraria da Física, São Paulo, 2004. BORN, MAX e OPPENHEIMER, J. R. ANN. Physik., **84**: 1927
- [35] M. A. Castro e S. Canuto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* , Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007
- [36] P. Löwdin, Phys. Rev. **97**, 1509 (1955).
- [37] M. A. Castro e S. Canuto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* , Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007
- [38] Nelson H. Morgon, Kaline Coutinho, Livraria da física. Pag. 122 (2007)
- [39] Nelson H. Morgon, Kaline Coutinho, Livraria da física. Pag. 122 (2007)
- [40] T. Vreven; J. Am. Chem. Soc.; 119: 12687, 1997.
- [41] Boys, S. F; Bernadi, F. *molecular physics* **1970**, 19, 553-9.
- [42] Hohenberg, P. e Kohn, W. *Physical Review B*. **136**: 864, 1964
- [43] Hohenberg, P. e Kohn, W. *Physical Review B*. 136: 864, 1964
- [44] E.J. Baerends, D.E. Ellis e P. Ros, Chem.Phys.Lett., 2 (1973) 41.
- [45] Becke A. D., Phys. Rev. B, 38 (1988) 3098.
- [46] Perdew J. S. e Wang Y., Phys. Rev. B, 33 (1986) 8800.
- [47] Lee C., Yang W. e Parr R. G., Phys. Rev. B., 37 (1988) 785.
- [48] Becke A. D., J. Chem. Phys., 107 (1997) 8554.
- [49] McDonald S.A., Johnson G.L., Keelan B.W. and Andrews L., J.Am.Chem.Soc., 102, 2892 (1980).
- [50] Keith, T. A.; Bader, R. F. W.; Aray, Y.; *Int. J. Quantum Chem.* 1996, 57, 183.
- [51] Legon A.C., Aldrich P.D. and Flygare W.H., J.Chem.Phys., 75, 625 (1981).
- [52] Bader, R. F. W.; *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7314.
- [53] Aldrich P.D., Kukolich S.G. and Campbell E.J., J.Chem.Phys., 78, 3521 (1983).
- [54] McDonald S.A., Johnson G.L., Keelan B.W. and Andrews L., J.Am.Chem.Soc., 102, 2892 (1980).
- [55] Legon A.C., Aldrich P.D. and Flygare W.H., J.Chem.Phys., 75, 625 (1981).

- [56] Mike Sutton, "Getting the numbers right – the lonely struggle of Rydberg" Chemistry World, Vol. 1, No. 7, July 2004.
- [57] Pimentel G.C. and McClellan A.L., *The Hydrogen Bond*, (W.H.Freeman and Company, New York, 1959).
- [58] Vinagrov S.N. and Linnell R.H., *Hydrogen Bonding*, (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970)
- [59] Benzel M.A. and Dykstra C.E., J.Chem.Phys., 78, 4052 (1983).
- [60] March J., *Advanced Organic Chemistry*, 3^a ed. , (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [61] Benzel M.A. and Dykstra C.E., J.Chem.Phys., 78, 4052 (1983).
- [62] Legon A.C., Millen D.J. and Rogers S.C., Proc.R.Soc.Lond., A370, 213 (1980).
- [63] Benzel M.A. and Dykstra C.E., J.Chem.Phys., 78, 4052 (1983).
- [64] March J., *Advanced Organic Chemistry*, 3^a ed. , (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [65] Perkins, W. D.. Fourier Transform-Infrared Spectroscopy – Instrumentation. Journal Chemometrics. pp. A5-A10. 1986.
- [66] Read W.G. and Flygare W.H., J.Chem.Phys., 76, 2238 (1982).
- [67] Legon A.C., Aldrich P.D. and Flygare W.H., J.Chem.Phys., 75, 625 (1981).
- [68] Aldrich P.D., Kukolich S.G. and Campbell E.J., J.Chem.Phys., 78, 3521 (1983).
- [69] Prichard D.G., Nandi R.N. and Muentner J.S., J.Chem.Phys., 89, 115 (1988).
- [70] Legon A.C., Millen D.J. and Rogers S.C., Proc.R.Soc.Lond., A370, 213 (1980).
- [71] Legon A.C., Campbell E.J. and Flygare W.H., J.Chem.Phys., 76, 2267(1982).
- [72] Howard N.W. and Legon A.C., J.Chem.Phys., 85, 6898 (1986).
- [73] Wofford B.A., Eliades M.E., Lieb S.G. and Bevan J.W., J.Chem.Phys., 87, 5674 (1987).
- [74] Prichard D.G., Nandi R.N. and Muentner J.S., J.Chem.Phys., 89, 115 (1988).
- [75] Legon A.C., Millen D.J. and Rogers S.C., Proc.R.Soc.Lond., A370, 213 (1980).
- [76] Millen D.J., J.Mol.Struct. , 45, 1 (1978).
- [77] Ramos M.N., Gussoni M. Castiglioni C. and Zerbi G. , Chem Phys. Lett., 151, 397 (1988).
- [78] Svein S., Tong W. and Pulay P., J.Phys.Chem., 98, 2170 (1993).
- [79] Gussoni M., Ramos M.N., Castiglioni C. and Zerbi G., Chem. Phys. Lett., 142 (1987) 515.e Gussoni M., Ramos M.N., Castiglioni C. and Zerbi G., Chem. Phys. Lett., 160 (1989) 200.

- [80] Prichard D.G., Nandi R.N. and Muentner J.S., J.Chem.Phys., 89, 115 (1988).
- [81] Pimentel G.C. and McClellan A.L., *The Hydrogen Bond*, (W.H.Freeman and Company, New York, 1959).
- [82] Craw J.S., Nascimento M.A.C. and Ramos M.N., Spectrochim. Acta, 47A , 69 (1991).
- [83] Prichard D.G., Nandi R.N. and Muentner J.S., J.Chem.Phys., 89, 115 (1988).
- [84] Ramos M.N., Gussoni M. Castiglioni C. and Zerbi G. , Chem Phys. Lett., 151, 397 (1988).
- [85] Ramos M.N., Gussoni M. Castiglioni C. and Zerbi G. , Chem Phys. Lett., 151, 397 (1988).
- [86] K.B. Wiberg; P.R. Rablen; J. Comput. Chem.; 14: 1504, 1993.
- [87] Ramos M.N. , Fausto M., Teixeira-Dias J.J.C., Castiglioni C. Gussoni M. and Zerbi G., J.Mol.Struct. , 248, 281 (1991).
- [88] Wofford B.A., Eliades M.E., Lieb S.G. and Bevan J.W., J.Chem.Phys., 87, 5674 (1987).
- [89] J. A. Pople e R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. 22, 571 (1954).
- [90] K.B. Wiberg; P.R. Rablen; J. Comput. Chem.; 14: 1504, 1993.

CAPÍTULO 9: APÊNDICE

9.1 - Figuras

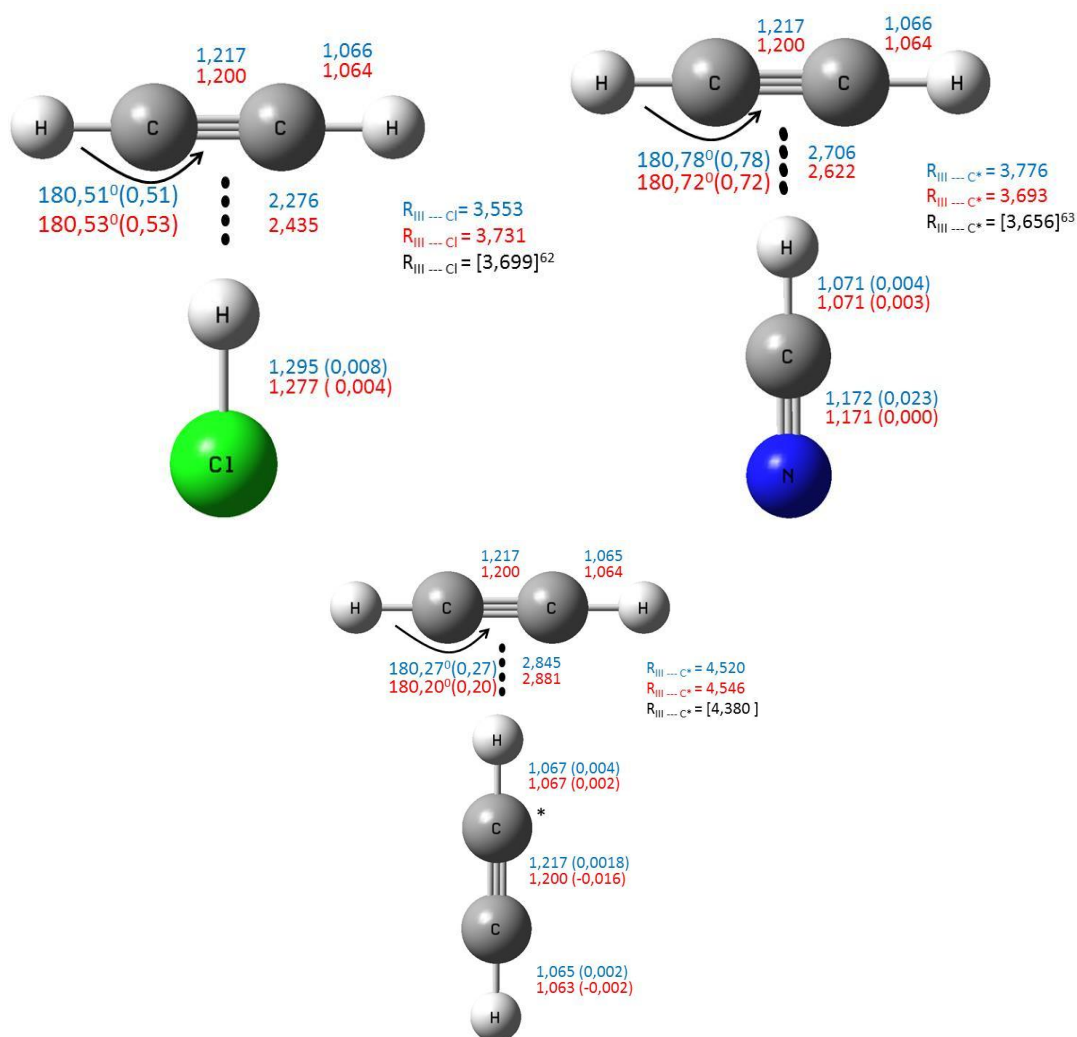
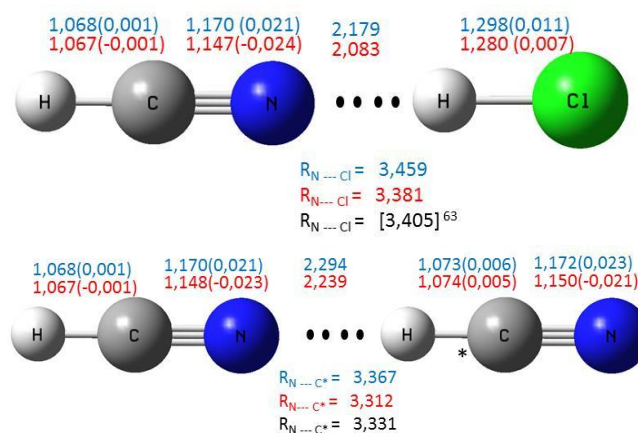


Figura 72: Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os complexos – T: HCCH---HCl, HCCH---HCN e HCCH---HCCH. (Em parênteses, variação em relação ao monômeros)



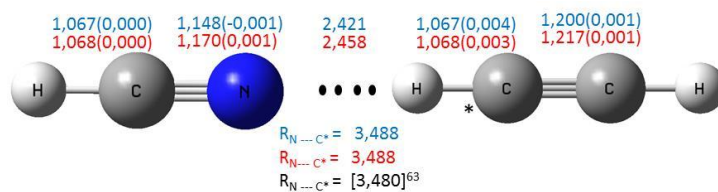


Figura 73: Geometrias otimizadas $DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)$ e $MP2/6-311++G(d,p)$ para os complexos lineares HCN --- HF. (Em parênteses, variação em relação ao monômeros)

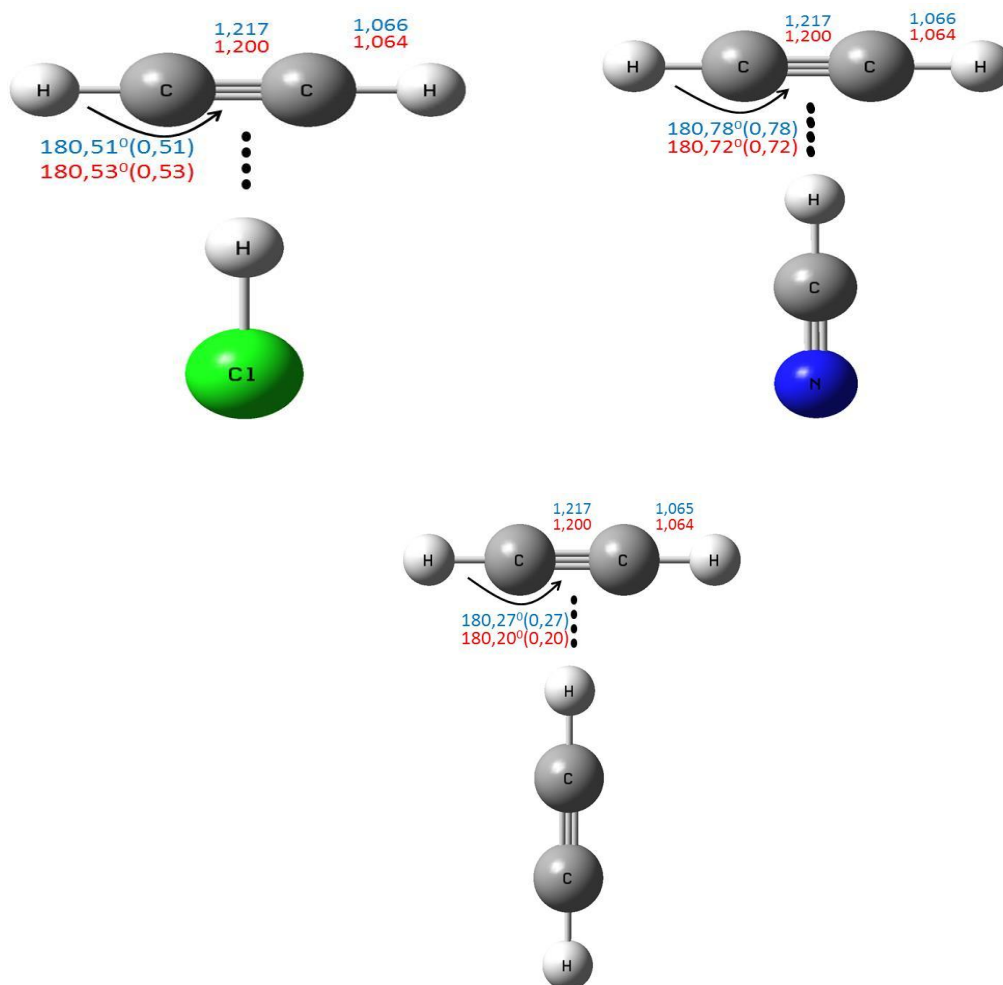


Figura 74: Perda da linearidade e aumento das distâncias de ligação HC e CC na molécula de acetileno, pelos métodos $DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)$ e $MP2/6-311++G(d,p)$, devido a formação do complexo HCCH---HF.

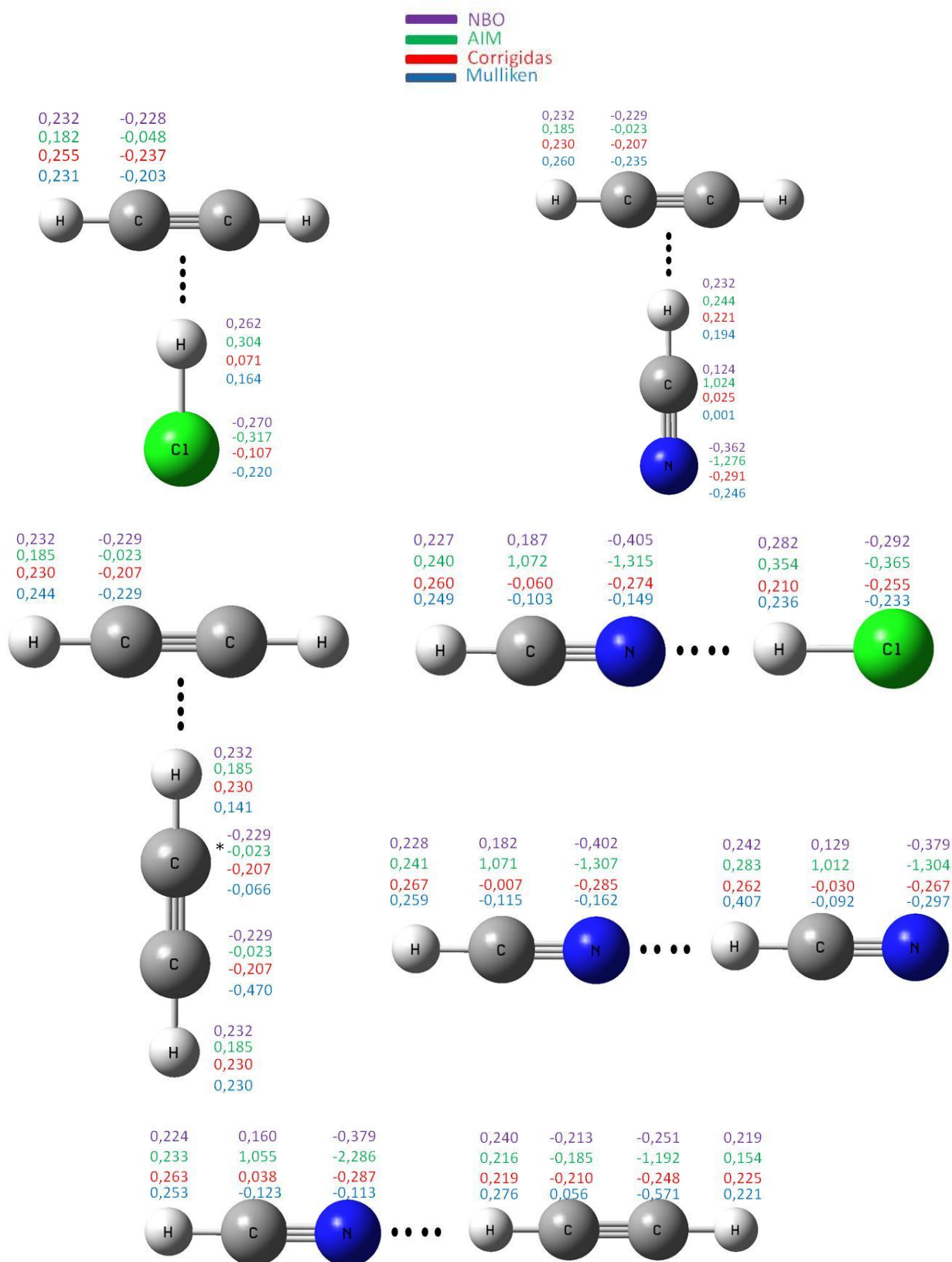


Figura 75: Cargas Mulliken MP2/6-311++G(d,p), cargas corrigidas MP2/6-311++G(d,p), cargas AIM e cargas NBO. Para o monômero HCl, complexos – T e complexos lineares.

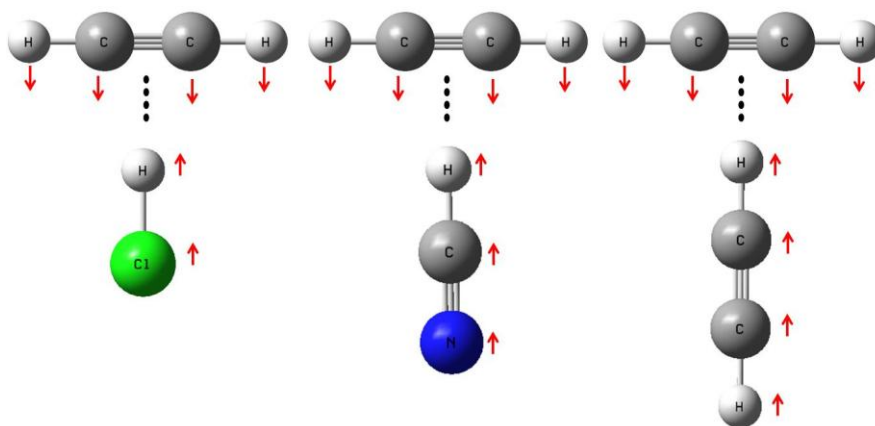


Figura 76: Ilustração do modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{\text{lig-H}}^{\text{estiramento}}$, para o complexo de hidrogênio HCCH...HX empregando os resultados MP2/6-311++G(d,p).

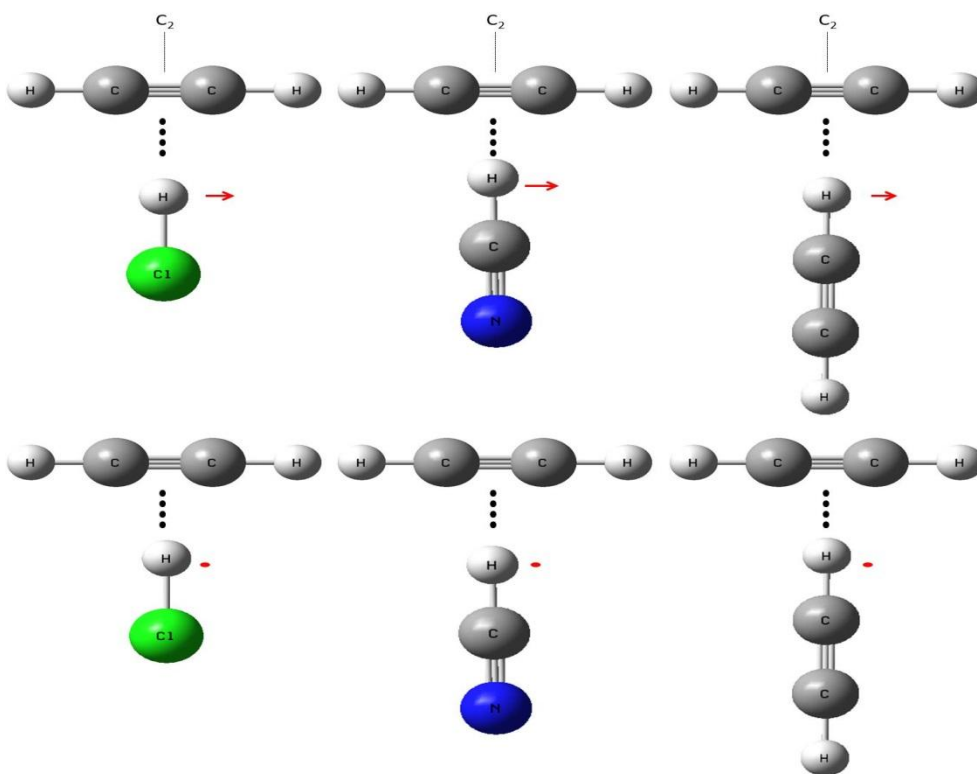


Figura 77: Ilustração dos modos vibracionais de deformação “no plano” e “fora do plano” para o átomo de hidrogênio em HF no complexo HCCH...HF empregando resultados MP2/6-311++G(d,p). Simbologia: “→” o H se desloca para a direita e “←” o H se desloca para a esquerda no plano do complexo-T e “•” o H sai do plano que contém o complexo-T e “ˆ” o H entra no plano que contém o complexo-T.

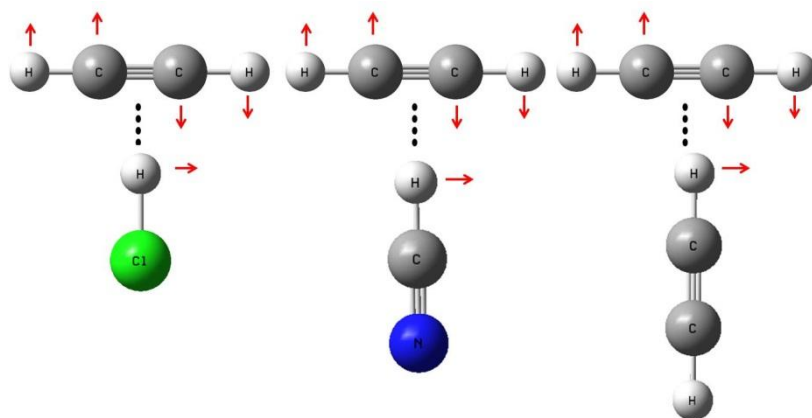


Figura 78: Modo vibracional de deformação da ligação de hidrogênio para o complexo HCCH---HF empregando os resultados dos cálculos MP2/6-311++G(d,p).

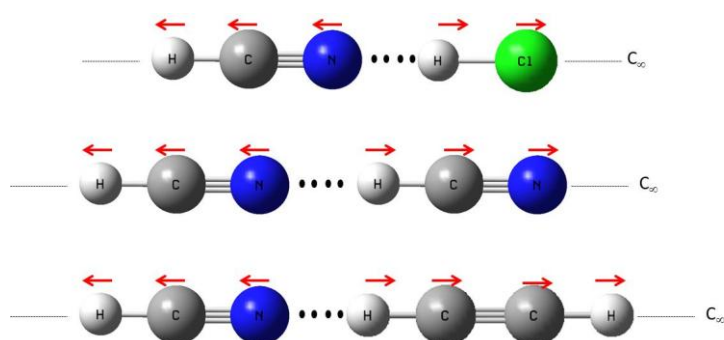


Figura 79: Modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{\text{lig-H}}^{\text{estiramento}}$ para o complexo HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

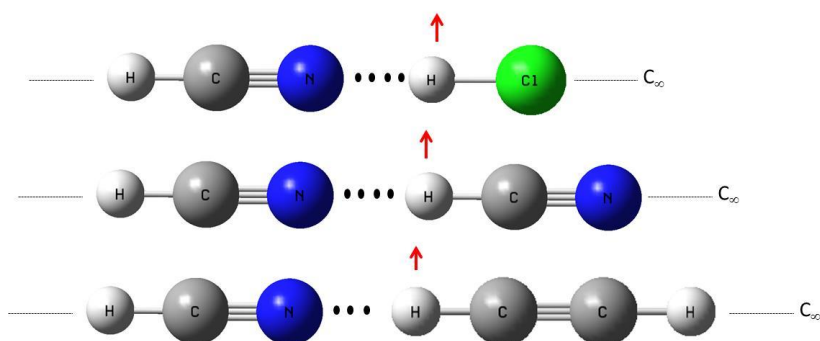


Figura 80: Modo de deformação no plano para a molécula HF deslocando-se perpendicularmente ao eixo C_{∞} do complexo linear HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

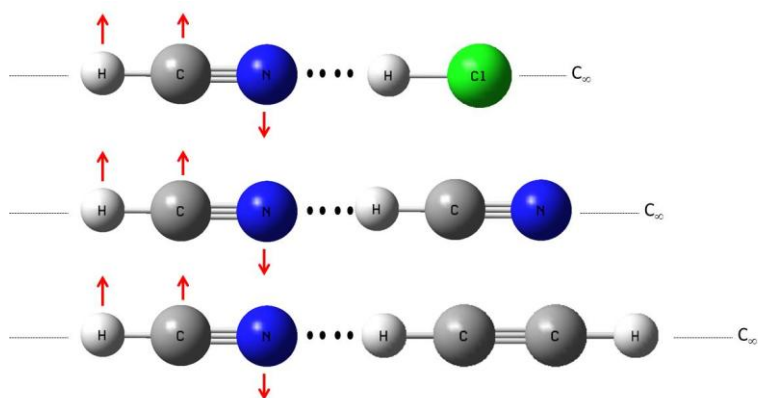
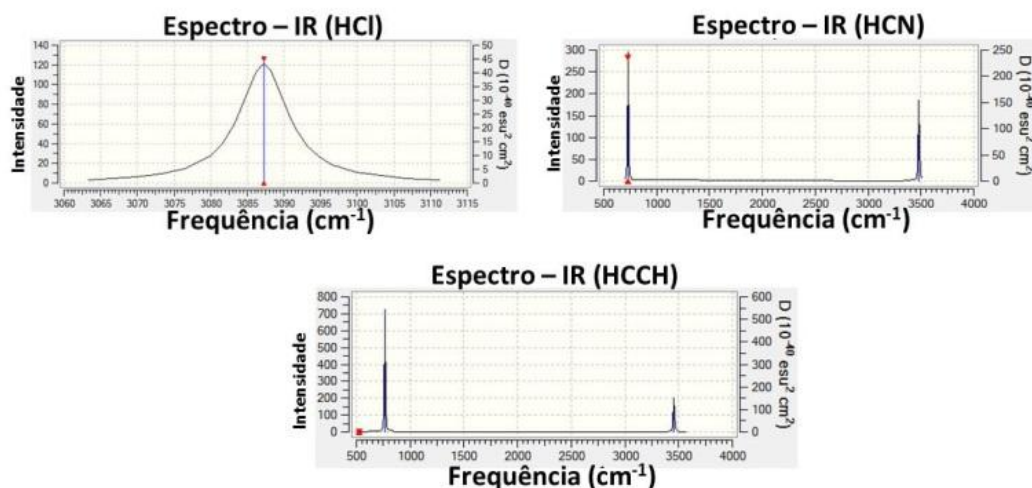
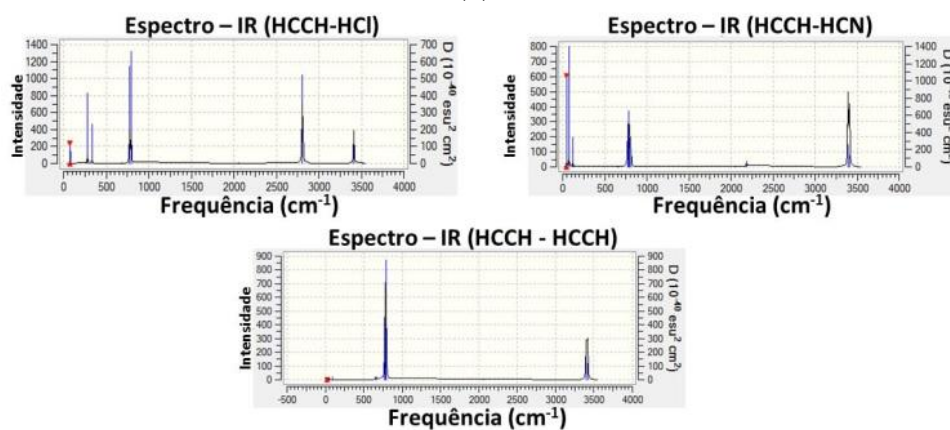


Figura 81: Modo de deformação no plano para HCN deslocando-se perpendicularmente ao eixo C_{∞} do complexo HCN---HF empregando os resultados dos cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

(a)



(b)



(c)

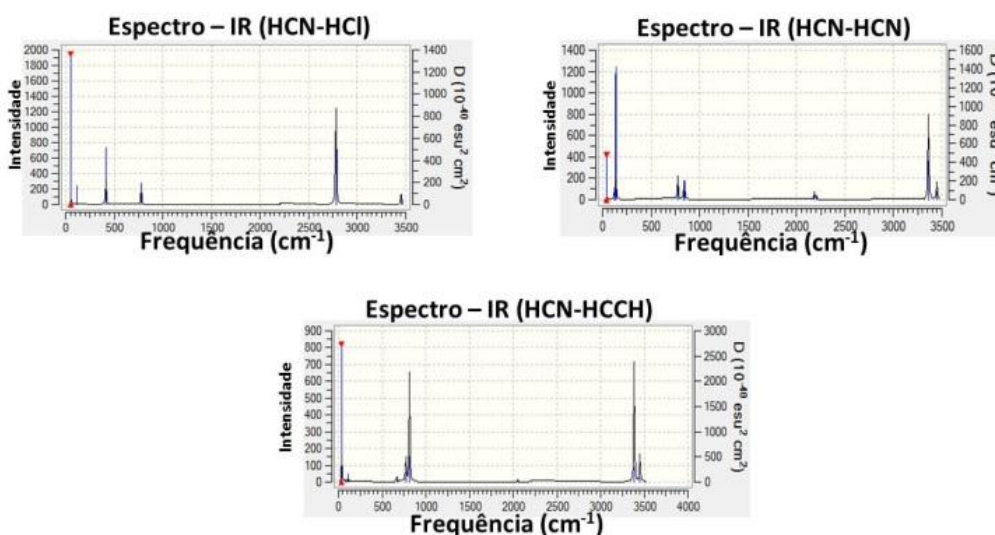


Figura 82: Espectro infra – vermelho para os monômeros HCCH e HX livres (a), após a formação do complexo – T: $\text{HCCH} \cdots \text{HX}$ (b) e após a formação do complexo linear $\text{HCN} \cdots \text{HX}$ (c), pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

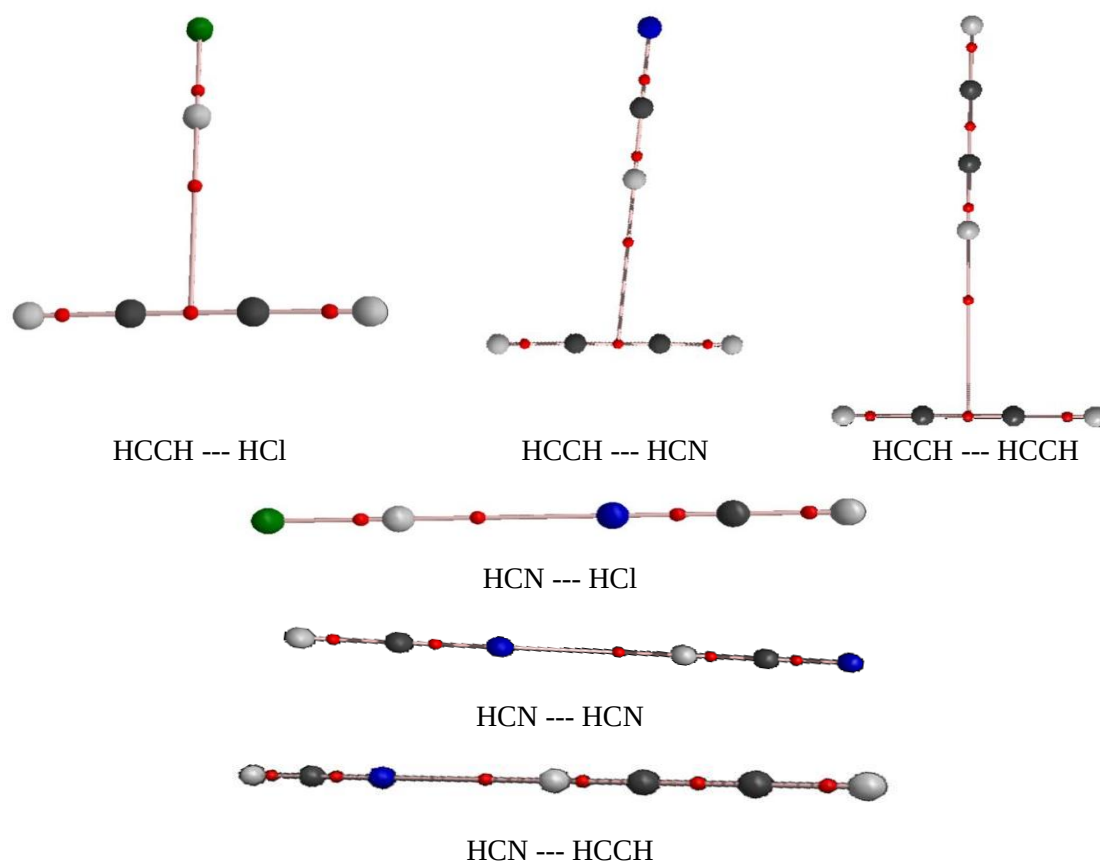


Figura 83: Ilustração dos BCP's dos Complexos-T e Lineares caracterizando a ligação de hidrogênio intermolecular, no método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

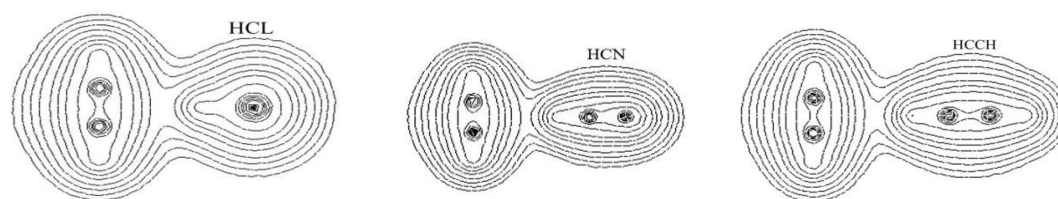


Figura 84: Ilustração da densidade eletrônica na forma de linhas de contorno para os complexos – T, no método método MP2/6-311++G(d,p).

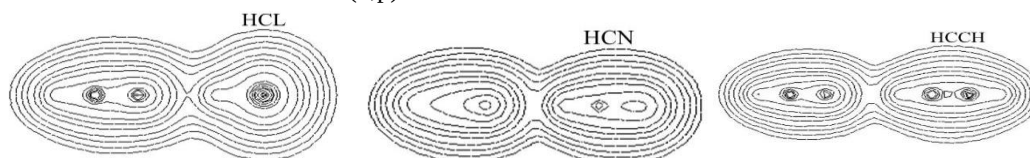


Figura 85: Ilustração da densidade eletrônica na forma de linhas de contorno para os complexos lineares, no método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

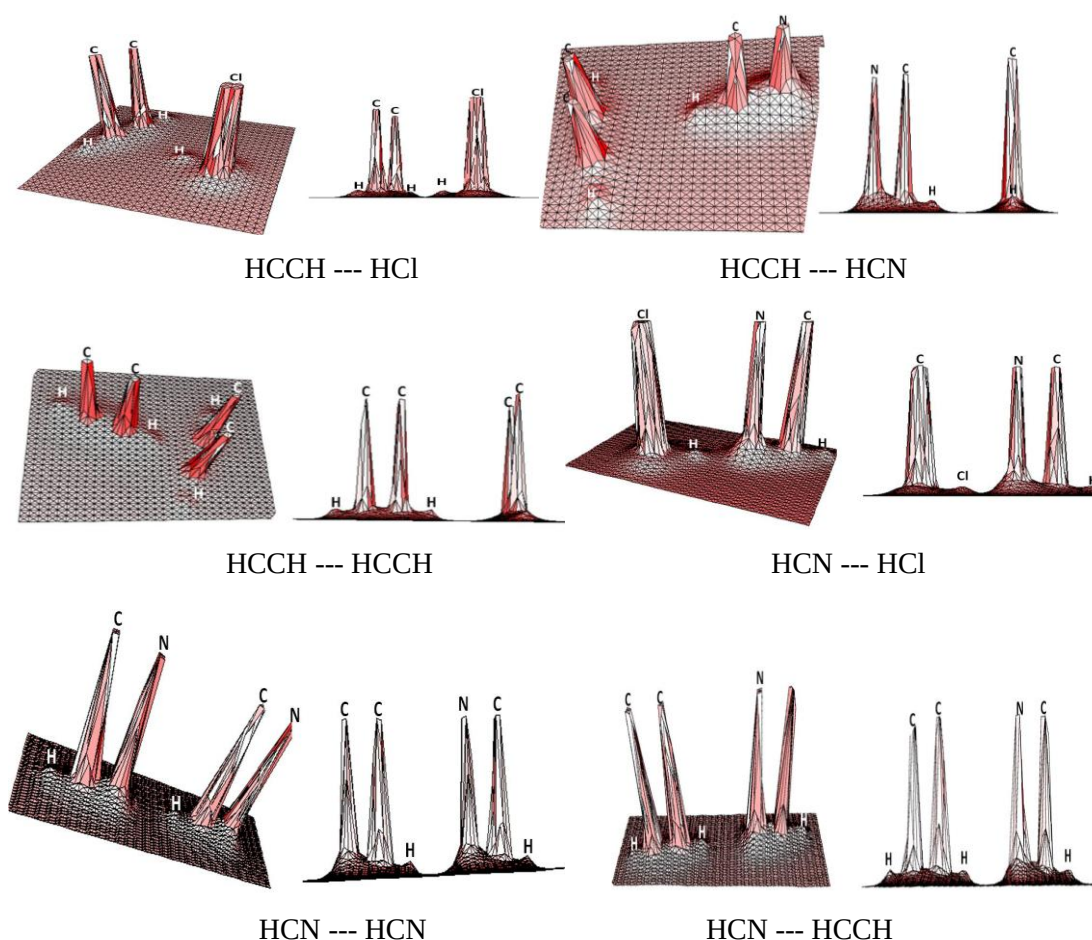


Figura 86: Mapas de relevo da densidade eletrônica para complexo HCCH---HX e complexo HCN---HX. Método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

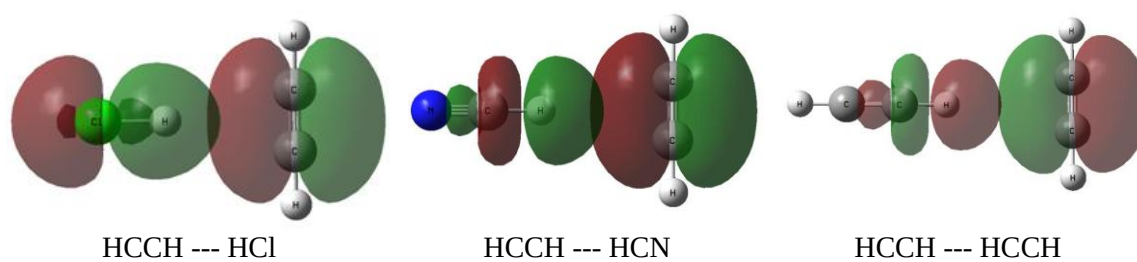


Figura 87: Ilustração dos orbitais NBO entre o orbital π (espécie receptora de prótons $\pi\text{C}\equiv\text{C}$) e o orbital anti-ligante da espécie doadora de prótons ($\sigma^*\text{H-F}$), método MP2/6-311++G(d,p).

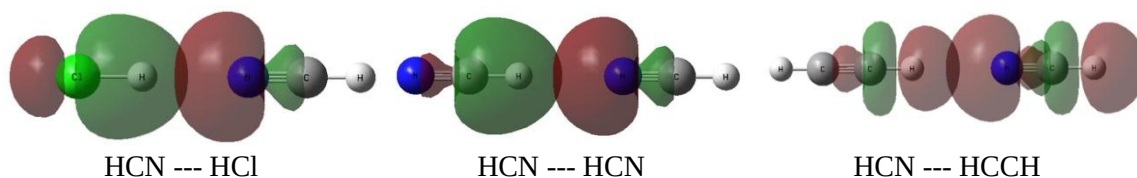


Figura 88: Ilustração dos orbitais NBO entre o par de elétrons livres da molécula receptora de prótons (HCN) e o orbital anti-ligante da espécie doadora de prótons, $(PL - N) \rightarrow \sigma^*(HX)$ método MP2/6-311++G(d,p).

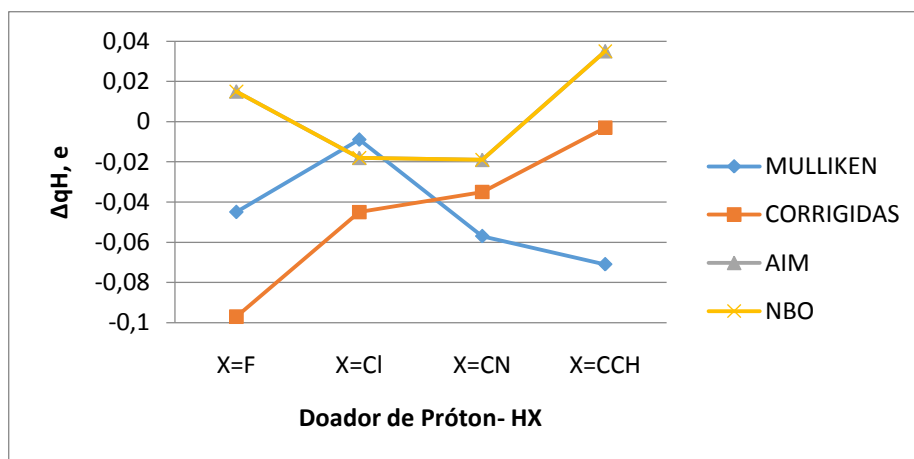


Figura 89: Transferência de carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO da molécula receptora de próton HCCH, para a molécula doadora de próton (HX), complexo – T, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

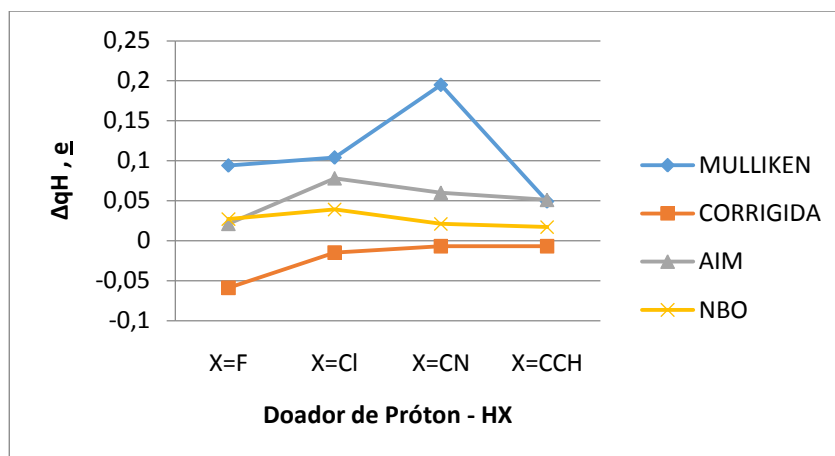


Figura 90: Transferência de carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO da molécula receptora de próton HCN, para a molécula doadora de próton (HX), complexo linear, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

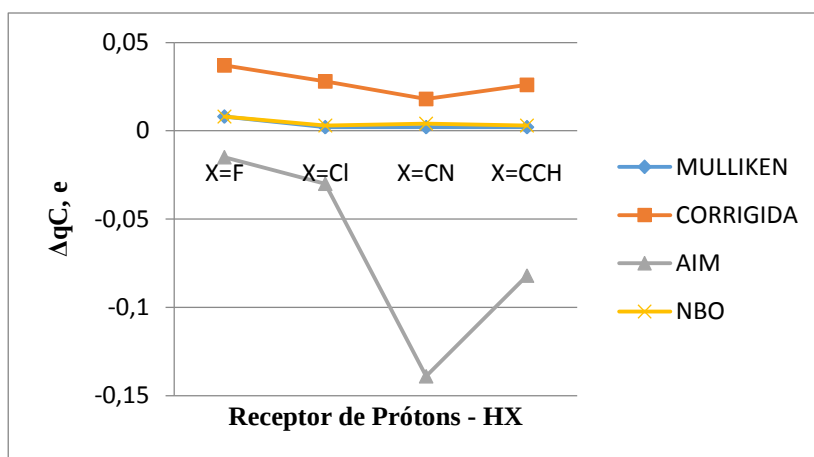


Figura 91: Mudanças das cargas atômicas no carbono do acetileno $\Delta q^{C(HCCH-HX)}$ Devido a formação do complexo $HCCH---HX$ com carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

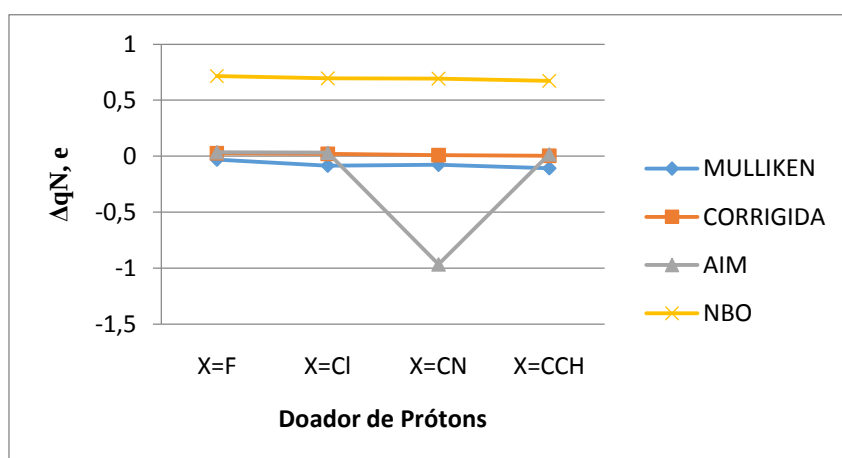


Figura 92: Mudanças das cargas atômicas no nitrogênio no HCN $\Delta q^{N(HCN-HX)}$ Devido a formação do complexo $HCN---HX$ com carga Mulliken, corrigidas, AIM e NBO, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

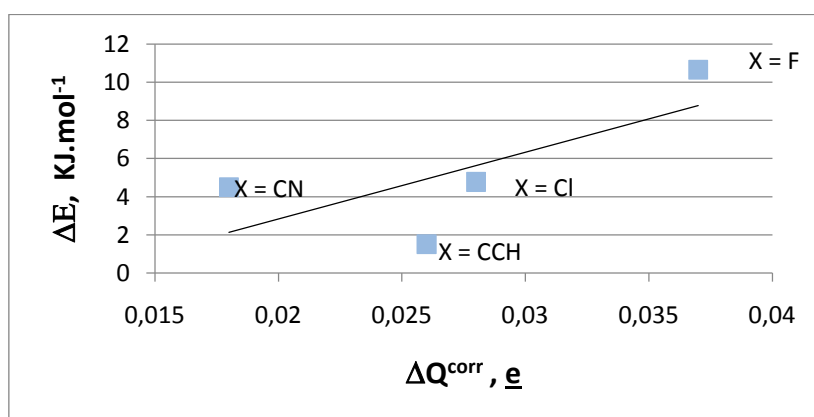


Figura 93: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Corr} , considerando as cargas corrigidas, para os complexos-T ($HCCH---HX$), B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,5092.

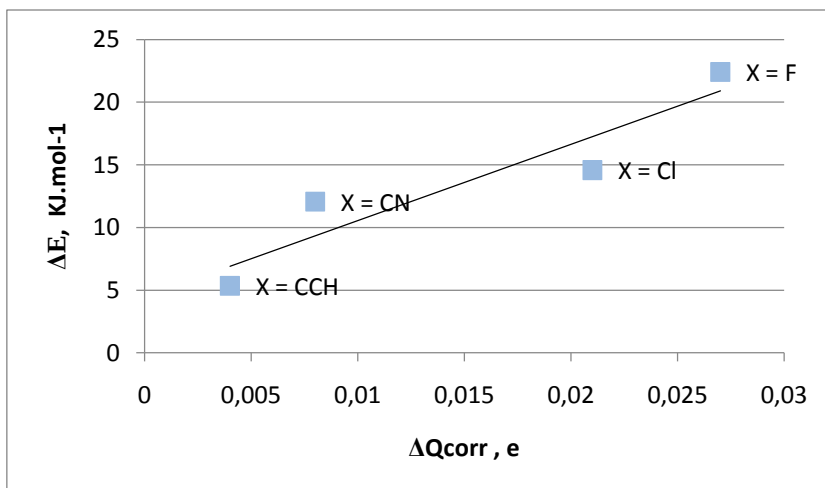


Figura 94: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Corr} , considerando as cargas corrigidas, para os complexos lineares $(\text{HCN} \cdots \text{HX})$, B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8706.

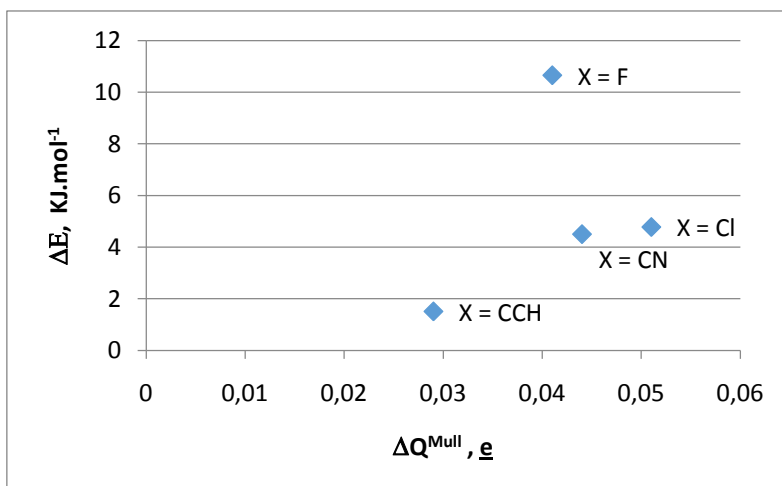


Figura 95: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Mull} , considerando as cargas de Mulliken, para os complexos $\text{T} \cdots (\text{HCCH} \cdots \text{HX})$, B3LYP/6-311++G(d,p).

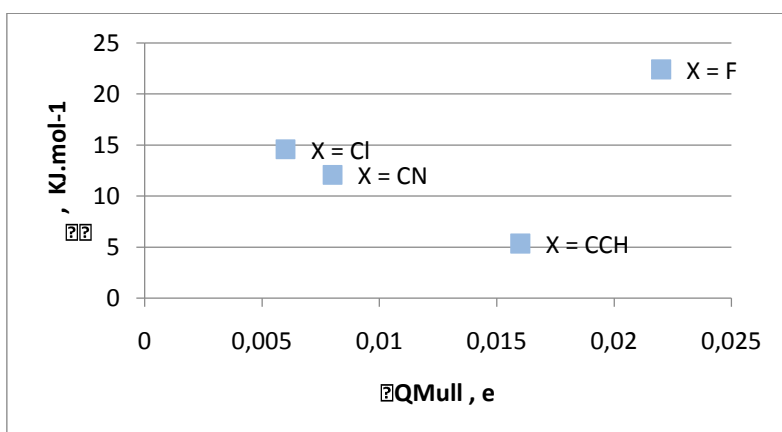


Figura 96: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{Mull} , considerando as cargas de Mulliken, para os complexos lineares $(\text{HCN} \cdots \text{HX})$, B3LYP/6-311++G(d,p).

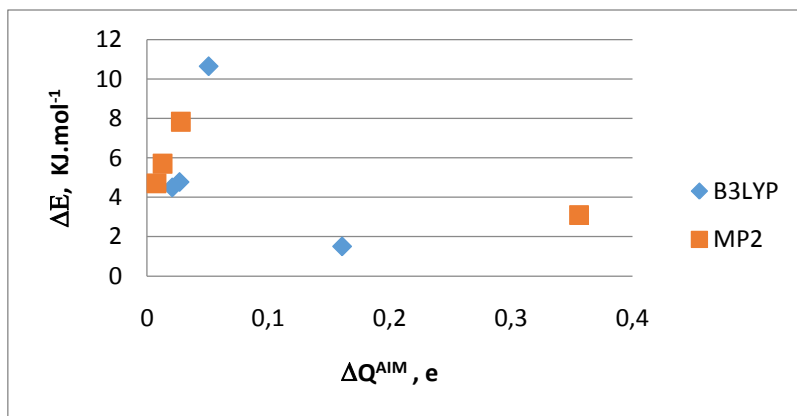


Figura 97: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{AIM} , considerando as cargas de AIM, para os complexos T, ($\text{HCCH}\cdots\text{HX}$), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

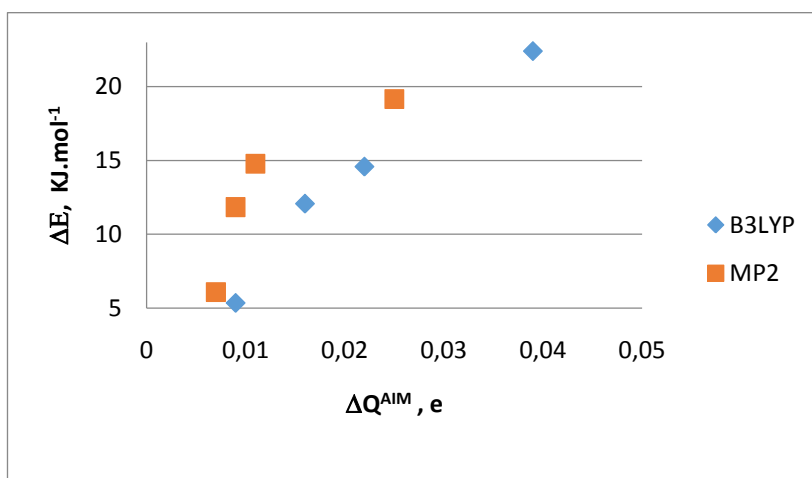


Figura 98: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{AIM} , considerando as cargas de AIM, para os complexos lineares ($\text{HCN}\cdots\text{HX}$), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

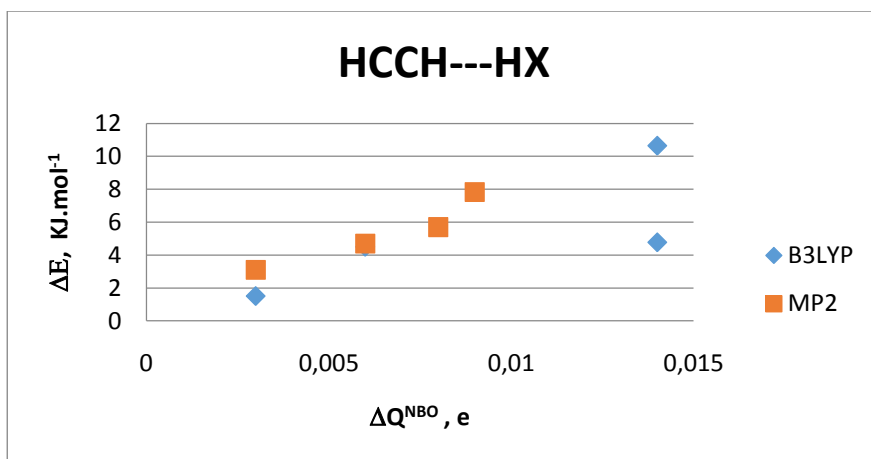


Figura 99: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{NBO} , considerando as cargas de NBO, para os complexos T, ($\text{HCCH}\cdots\text{HX}$), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

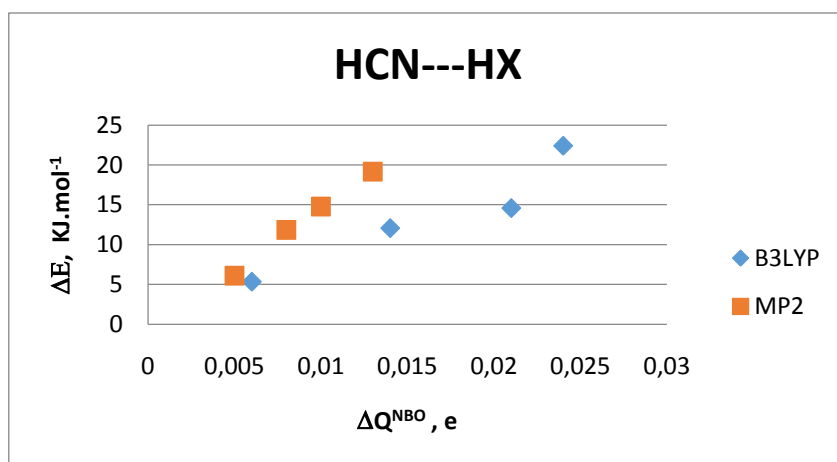


Figura 100: Gráfico da energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a transferência de carga, ΔQ^{NBO} , considerando as cargas de NBO, para os complexos lineares (HCN---HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

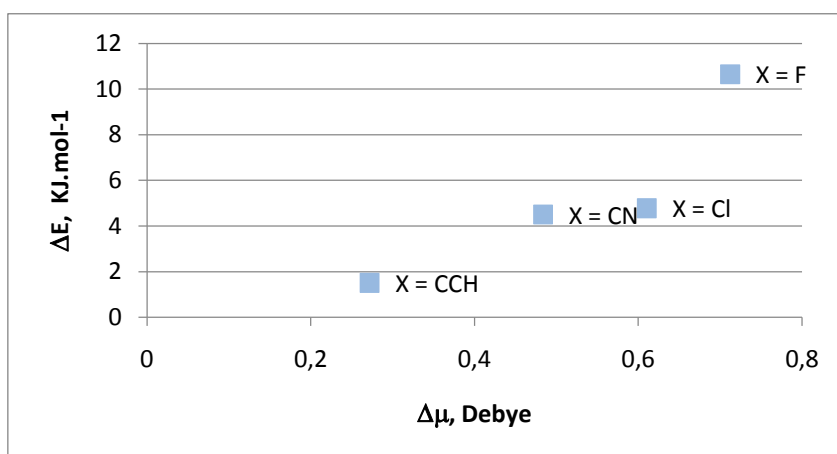


Figura 101: Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus o incremento no momento de dipolo, $\Delta \mu$, para os complexos - T, B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8028.

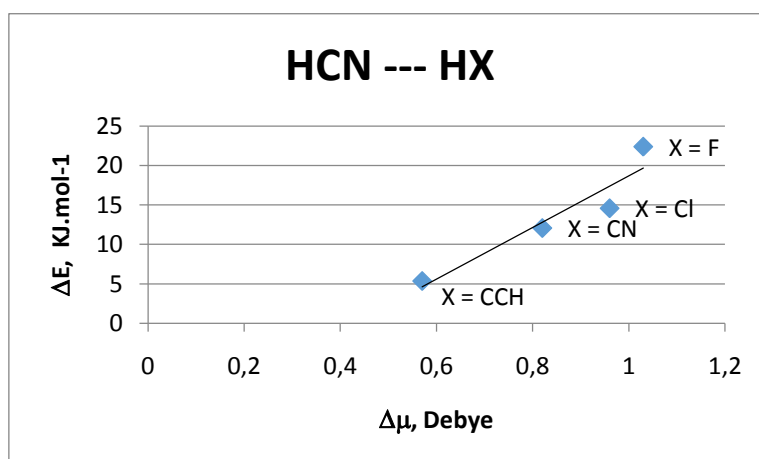


Figura 102: Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus o incremento no momento de dipolo, $\Delta \mu$, para os complexos lineares, B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,8901.

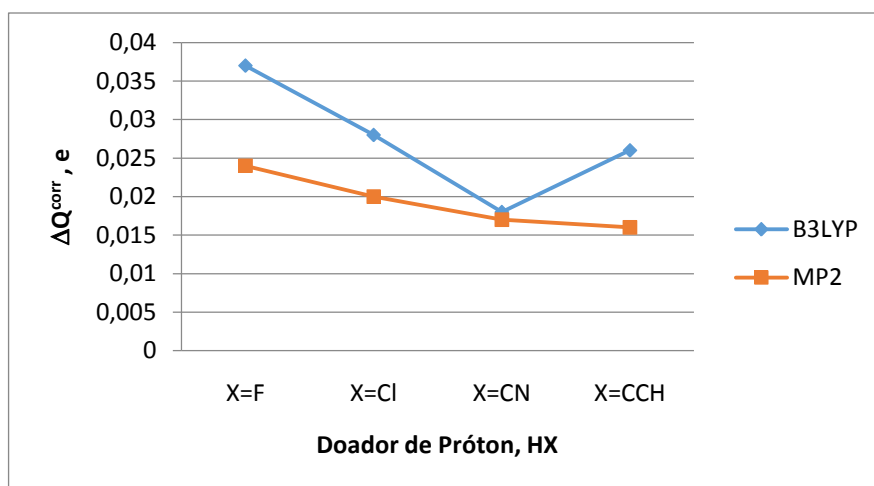


Figura 103: Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{corr} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos HCCH---HX, nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

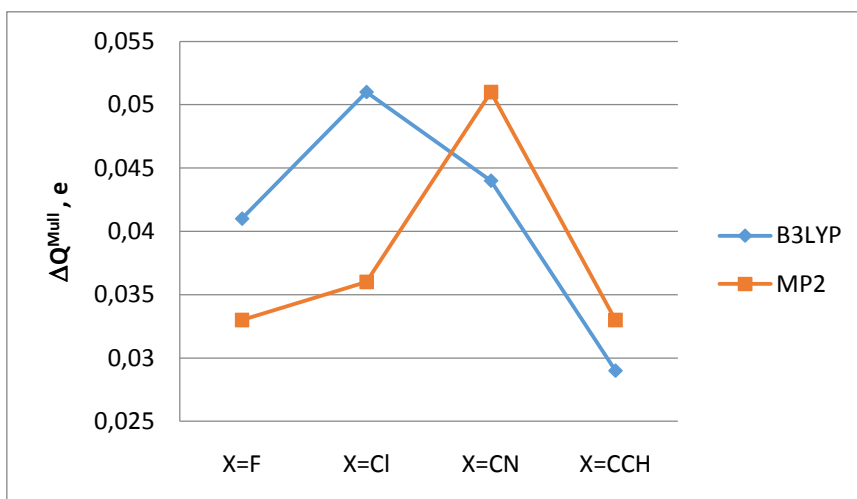


Figura 104: Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{Mull} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos T, (HCCH---HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

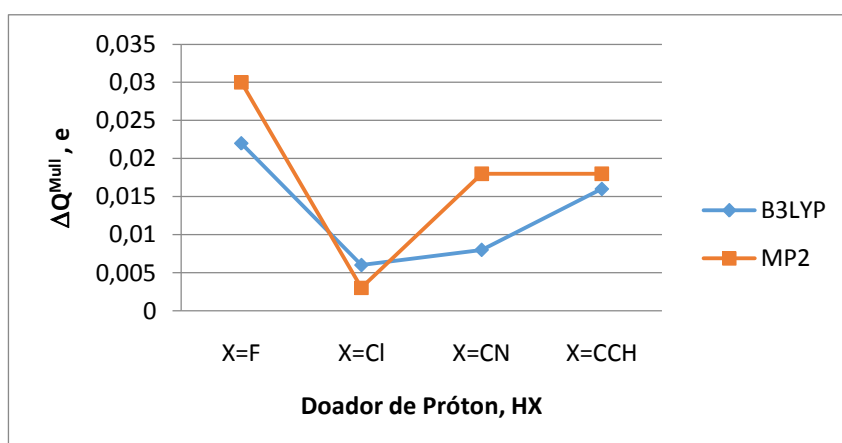


Figura 105: Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{Mull} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos lineares (HCN---HX), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

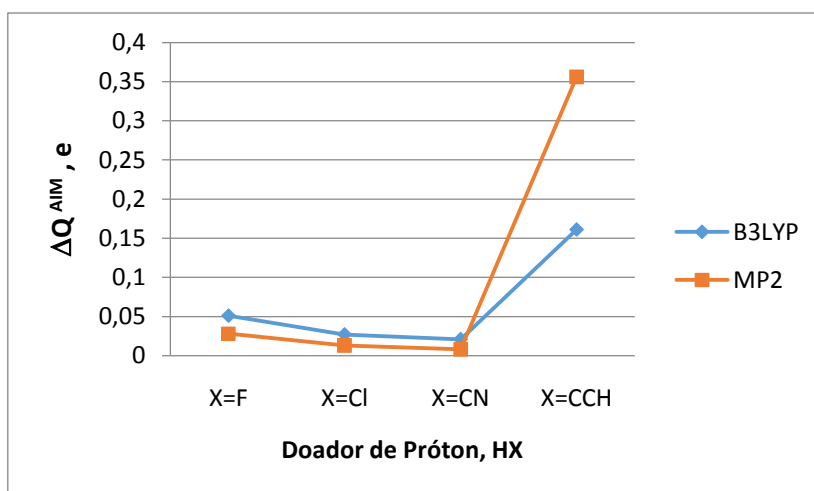


Figura 106: Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{AIM} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos T, ($HCCH \cdots HX$), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

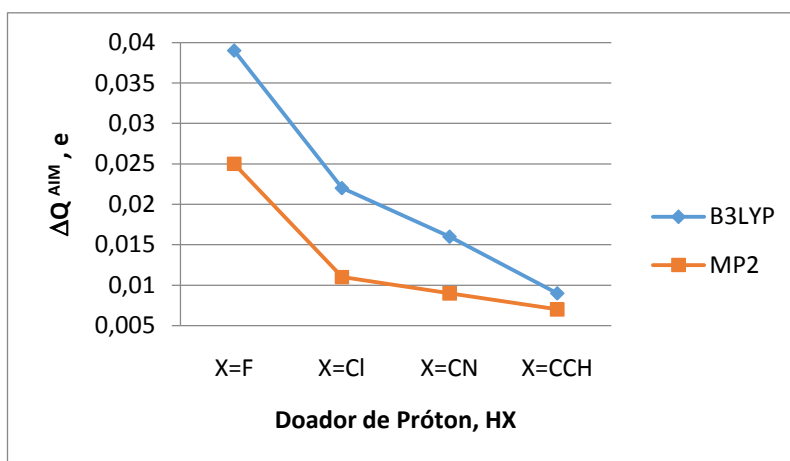


Figura 107: Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{AIM} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos lineares ($HCN \cdots HX$), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

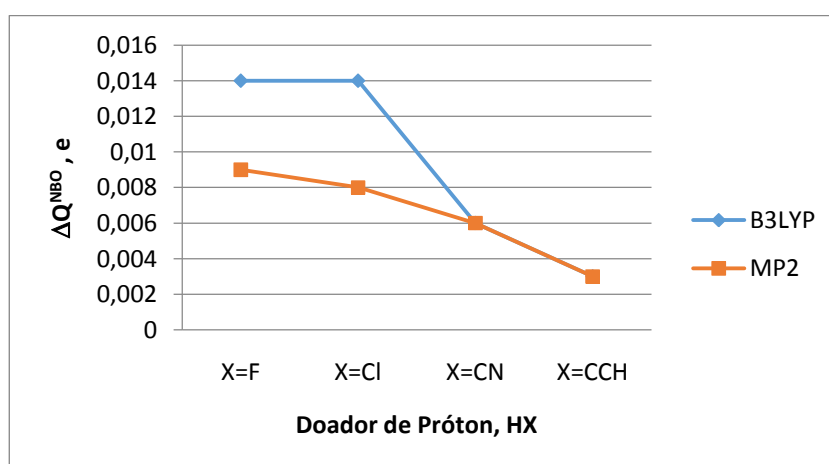


Figura 108: Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{NBO} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos T, ($HCCH \cdots HX$), nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

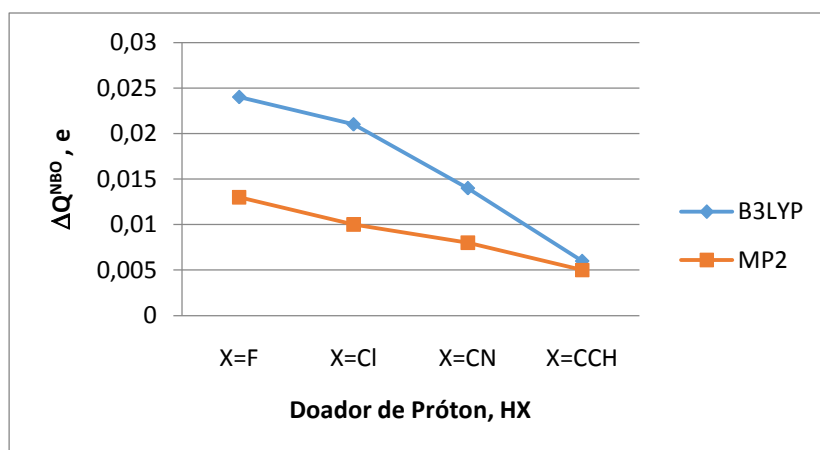


Figura 109: Gráfico dos valores de transferência de carga intermolecular, ΔQ^{NBO} , versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos lineares $(HCN \cdots HX)$, nos métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

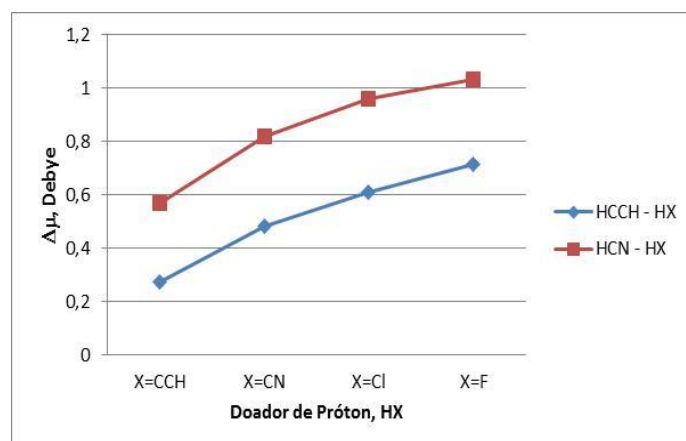


Figura 110: Gráfico dos valores de incremento de dipolo, $\Delta \mu$, versus as espécies doadoras de próton, HX, para os complexos $HCCH \cdots HX$ e $HCN \cdots HX$, no método B3LYP/6-311++G(d,p).

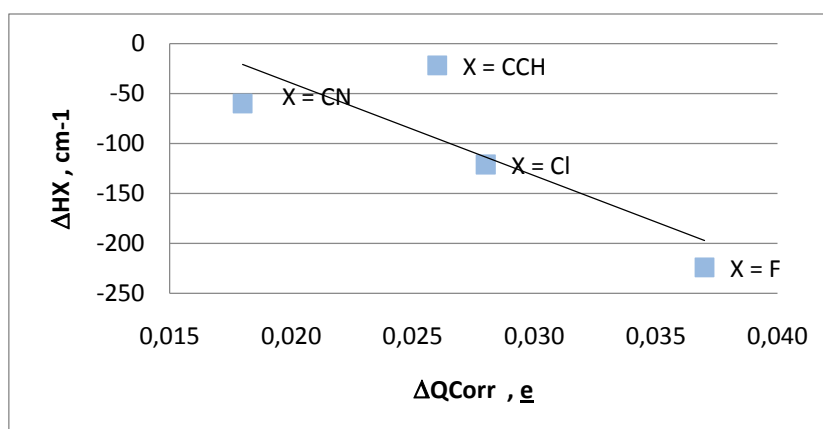


Figura 111: Mudança da frequência de estiramento HX , $\Delta \nu^{HX}$ versus transferência de carga corrigida intermolecular, ΔQ^{Corr} para os complexos-T, método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,672.

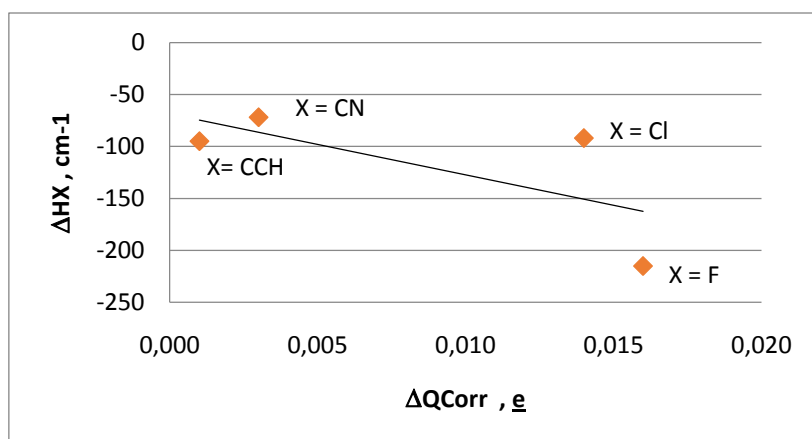


Figura 112: Mudança da frequência de estiramento HX, Δv^{HX} versus transferência de carga corrigida intermolecular, ΔQ^{Corr} para os complexos lineares, método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,4632.

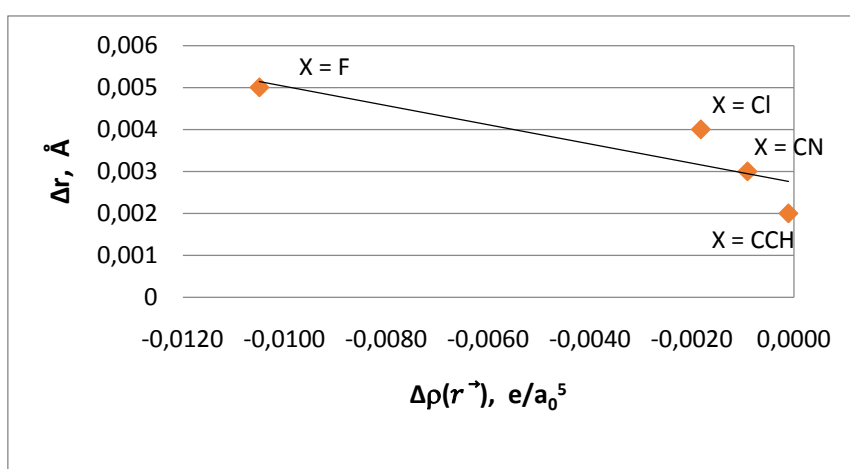


Figura 113: Incremento da ligação HX, Δr , versus a variação da densidade eletrônica, $\Delta \rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos T, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,7368.

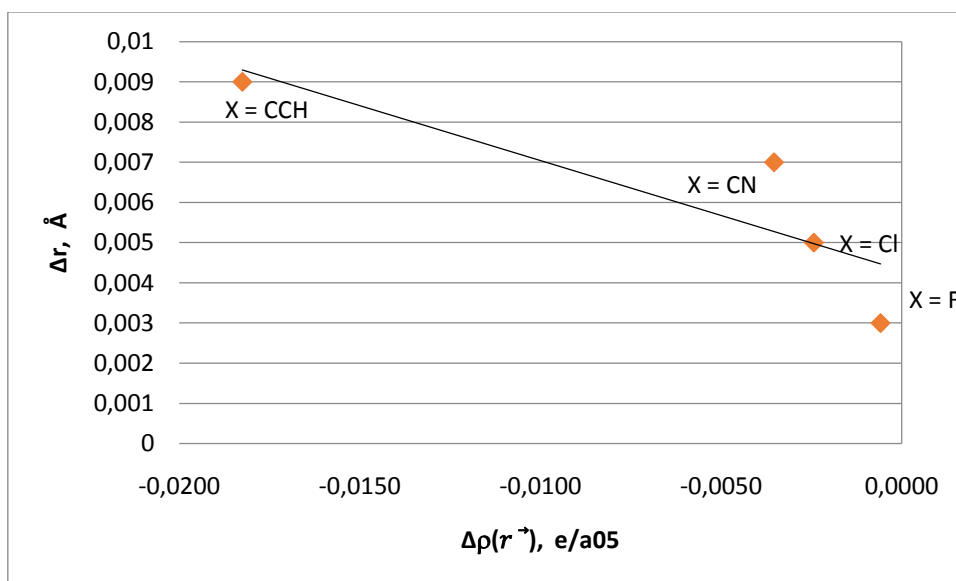


Figura 114: Incremento da ligação HX, Δr , versus a variação da densidade eletrônica, $\Delta \rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,7476.

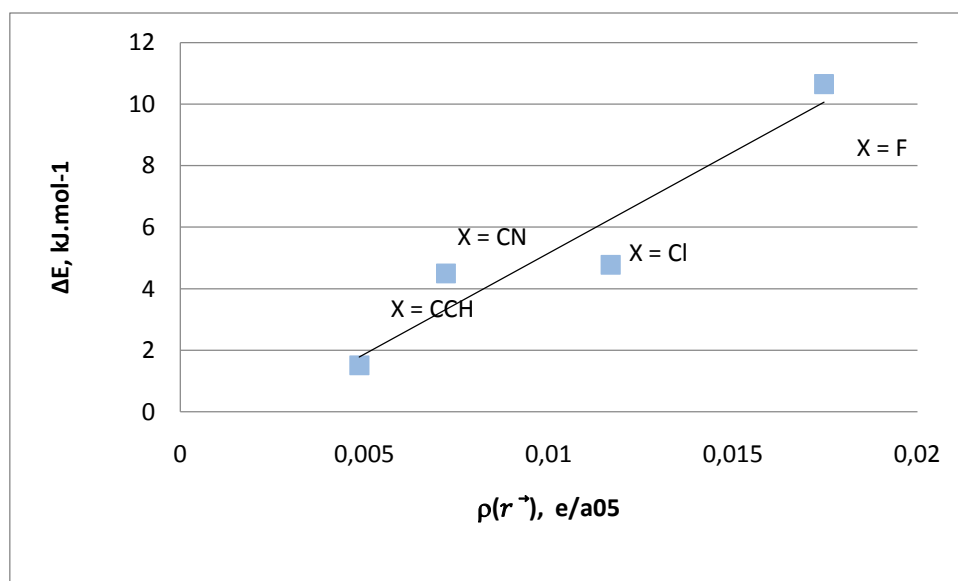


Figura 115: Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio, para os complexos T, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9088.

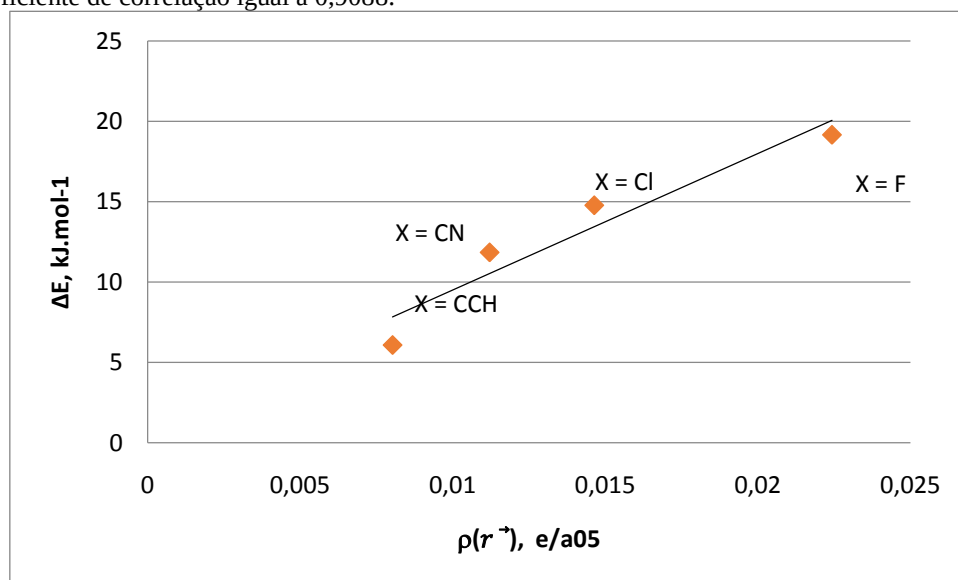


Figura 116: Energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio, para os complexos lineares, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual a 0,9184.

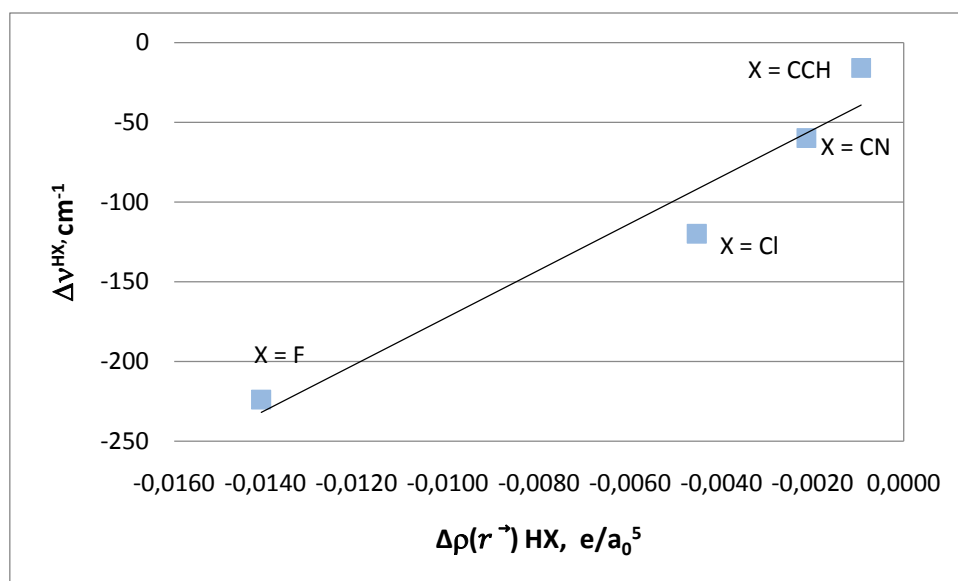


Figura 117: Mudança da frequência de estiramento HX, $\Delta\nu^{HX}$ versus a variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos T, no método B3LYP/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,9426.

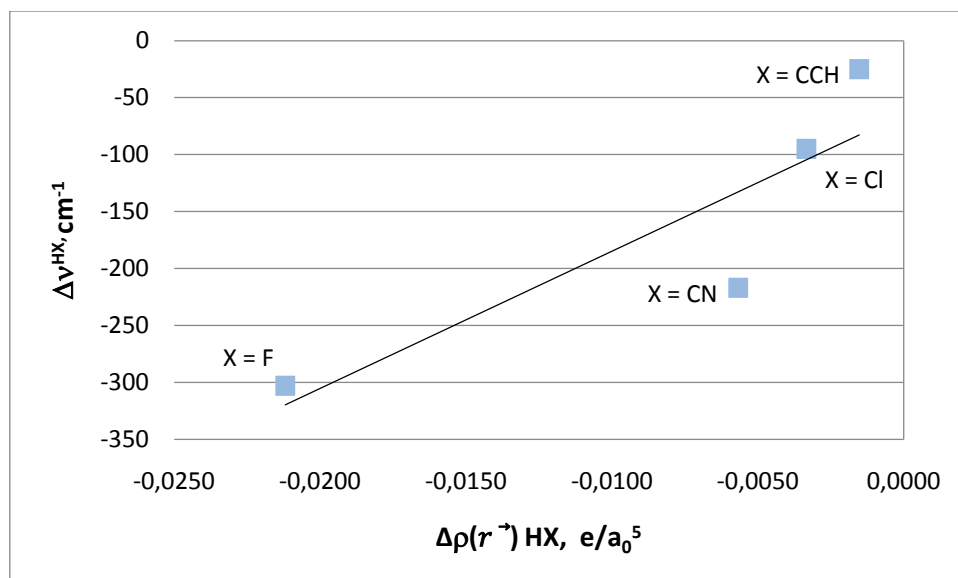


Figura 118: Mudança da frequência de estiramento HX, $\Delta\nu^{HX}$ versus a variação da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação HX, para os complexos lineares, no método MP2/6-311++G(d,p). O ajuste linear fornece um coeficiente de correlação igual 0,7659.

9.2 - Tabelas

Tabela 25: Novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos complexos de HCCH-HX. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Modo	HCCH-HF	HCCH-HCl	HCCH-HCN	HCCH-HCCH
$\nu_{\text{Liig-H}}^{\text{Est}}$	134,5	83(87)	73(82)	52
A_i	1,1	1,5	0,4	0,2
$\nu_{\text{HX}}^{\text{Def.no Plano}}$	490	333	120,8	92,7
A_i	68	19,4	10,5	0,5
$\nu_{\text{HX}}^{\text{Def. fora do Plano}}$	428	281,2	72,1	55,2
A_i	109	29,2	25,3	0,2
$\nu_{\text{interm.}}^{\text{Def no Plano}}$	99,1	73,7	45,3	24
A_i	6,4	2,1	12	≈ 0

*Frequências em cm^{-1} e intensidades em Km.mol^{-1} .

Tabela 26. Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), dos novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos complexos HCN---HX.

Modo Vibracional	HCN-HF	HCN-HCl	HCN-HCN	HCN-HCCH
$\nu_{\text{lig-H}}^{\text{estiramento}}$	181(168)	113(111)	112(119)	84,2
A_i	5,1	4,9	2	1
$\nu_{\text{HCN}}^{\text{deformação}}$	83	57	46	39
A_i	11	19,5	5,5	26,5
$\nu_{\text{HX}}^{\text{deformação}}$	655	414	132	112
A_i	158,5	53	44,4	5

*Frequências em cm^{-1} e intensidades em Km mol^{-1} .