UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

FORÇAS INTERMOLECULARES:
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ELETRÔNICAS DE CLUSTERS
DE VAN DER WAALS

Carlos Roberto Martins da Cunha

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, como parte integrante dos requisitos, para obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

Banca Examinadora:

Sylvio R. A. Canuto (Orientador) - DFMT - IFUSP

Marcos Antônio de Castro - IF - UFG

Luiz Marcos Brescansin - IF - UNICAMP

Adalberto Fazzio - DFMT - IFUSP

Mário José de Oliveira - DFGE - IFUSP

Sylvio Canuto

Sylvio Canuto
Prof. Sylvio Roberto Accoly Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Instituto de Física
São Paulo - 1997

530.144

C972F

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Cunha, Carlos Roberto Martins da
Forças Intermoleculares: Propriedades Estruturais e
Eletrônicas de Clusters de Van der Waals. São Paulo, 1997.

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto

Unitermos: 1. Forças de Dispersão; 2. Abinitio;
3. Espectroscopia Molecular; 4. Clusters de Van der Waals.

"Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive."
Do Poema "Para ser grande" - Ricardo Reis

Dedico essa tese
aos meus tios
Antônio e Zeugma
(*in memoriam*)

Agradecimentos

Gostaria de expressar aqui meus sinceros agradecimentos ao Prof. Sylvio, pois, mais que um orientador é também um grande amigo com quem trabalhar é sempre um prazer, haja visto que comecei o meu programa de pós-graduação no Recife, sob sua orientação, e agora fecho este ciclo. Espero mantermos uma colaboração que sem dúvida é sempre bastante enriquecedora.

Quero agradecer também ao apoio financeiro do CNPq, bem como da FAPESP, que efetivamente concretizaram este trabalho.

Meus agradecimentos ao LCCA - Laboratório de Computação Científica e Avançada da USP pelo apoio no tocante aos Hardwares.

O meu muito obrigado ao Sérgio Urahata pela leitura do manuscrito.

Finalmente, um abraço a todo o pessoal do Grupo Teórico de Estrutura Eletrônica dos Materiais do DFMT.

A todos que, direta ou indiretamente, participaram da feitura deste trabalho, os meus agradecimentos.

Carlos Cunha.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
1 Forças Intermoleculares	1
1.1 Introdução	1
1.2 Bases Históricas	2
1.3 Energia Intermolecular	6
1.3.1 Origens das Forças Intermoleculares	10
1.4 Energia de Longo Alcance	13
1.4.1 Resumo	26
1.5 Energia de Curto Alcance	30
2 Cálculo Teórico das Forças Intermoleculares	36
2.1 Introdução	36
2.2 Forças de Longo Alcance	38
2.2.1 Energia Eletrostática	39
2.2.2 Energia de Indução	46
2.2.3 Energia de Dispersão	50
3 Resultados e Discussão para Clusters de van der Waals	73
3.1 Tratamento Supermolecular	73
3.1.1 BSSE - Basis Set Superposition Error	74
3.2 Tratamento de Teoria de Perturbação	78
3.3 Métodos de Cálculos	80
3.4 Nitrogênio Molecular	83
3.4.1 Átomo de Nitrogênio	83
3.4.2 Molécula de Nitrogênio: (N—N)	84
3.5 Dímero de Hélio	87
3.5.1 Dímero Neutro: (He ··· He)	89

3.5.2	Dímero Iônico : $(\text{He} \cdots \text{He})^+$	91
3.6	Simetria Pontual do Ciclopentadienil em seu Estado Fundamental	93
3.6.1	Simetria C_{2v}	96
3.6.2	Simetria D_{5h}	97
3.7	Interação do Ciclopentadienil com o Nitrogênio Molecular	100
3.7.1	Interação do Ciclopentadienil com Duas Moléculas de Nitrogênio .	108
3.8	Interação do Ciclopentadienil com os Átomos de Hélio e Neônio	109
3.8.1	$\text{He} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$	110
3.8.2	$\text{Ne} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$	112
4	Conclusões e Perspectivas	115
	Bibliografia	116

Resumo

A interação intermolecular nos clusters $N_2 \cdots C_5H_5$, $He \cdots C_5H_5$ e $Ne \cdots C_5H_5$ é estudada através de métodos ab initio de teoria de perturbação de muitos corpos. Estes sistemas formam uma interessante família onde as diferentes contribuições intermoleculares desempenham papéis complementares para a compreensão das forças intermoleculares envolvidas. De um modo geral, nestes sistemas neutros e apolares as interações de carga e dipolo são inexistentes. Assim, as contribuições eletrostáticas advêm de multipolos superiores. Tais clusters devem sua ligação às chamadas forças de van der Waals que tem sua origem nos momentos induzidos.

Para o sistema $N_2 \cdots C_5H_5$, único destes que foi observado experimentalmente, sua existência se deve à força de dispersão de London. Entretanto, a interação eletrostática do tipo quadrupolo-quadrupolo pode ser atrativa ou repulsiva dependendo da orientação dos monômeros. Cálculos realizados em teoria de perturbação de segunda ordem, com funções base extensas, indicam que o sistema é ligado com energia de ligação de cerca de 400 cm^{-1} e que a estrutura mais estável consiste do N_2 paralelo ao plano do C_5H_5 a $3,4 \text{ \AA}$, em concordância com os resultados inferidos por estudos experimentais.

No caso dos complexos $He \cdots C_5H_5$ e $Ne \cdots C_5H_5$ tem-se a ausência da interação quadrupolar. As forças de indução envolvendo momentos multipolares permanentes do C_5H_5 com momentos induzidos do He ou Ne são muito pequenas. As interações são portanto dominadas pelas forças de dispersão de London. No caso $He \cdots C_5H_5$ nossos resultados obtidos por teoria de perturbação de segunda ordem indicam que o complexo não é ligado ou é ligado por uma energia inferior a 50 cm^{-1} . Já no caso $Ne \cdots C_5H_5$

a interação é suficiente para criar um complexo estável. Nossa melhor estimativa indica uma energia de ligação de cerca de 100 cm^{-1} . Estes resultados podem ser entendidos qualitativamente através da análise das polarizabilidades de dipolo calculadas para estes sistemas.

As análises das possíveis geometrias do C_5H_5 (C_{2v} ou D_{5h}) e das funções base utilizadas são feitas.

No caso do C_5H_5 isolado, cálculos realizados em alto nível de teoria de perturbação mostram que o estado fundamental tem simetria ${}^2\text{B}_2$ (C_{2v}) decorrente da distorção Jahn-Teller do estado ${}^2\text{E}_1''$ (D_{5h}). A diferença de energia é encontrada ser da ordem de 0,2 eV.

Abstract

The intermolecular interaction between $\text{N}_2 \cdots \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{He} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$ and $\text{Ne} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$ is analyzed using second-order many-body perturbation theory. For these systems the interaction is dominated by the van der Waals contribution of the London dispersion force.

For $\text{N}_2 \cdots \text{C}_5\text{H}_5$ it is found that the system is stable by $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ at an intermolecular distance of 3,4 Å. Analysis of the electrostatic quadrupole-quadrupole interaction shows that the system is stabilized when N_2 lies parallel to the C_5H_5 plane and is destabilized when N_2 lies perpendicular to the C_5H_5 plane. Therefore, although the dispersion force is the major contributor to the stabilization it is the quadrupole-quadrupole interaction that is held responsible for the favourable structure.

In the case of both $\text{He} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$ and $\text{Ne} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$ there is no direct electrostatic interaction as the permanent moments of He and Ne are zero. For the $\text{He} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$ it is found a very small binding energy, if any. As for the $\text{Ne} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$ we find a binding energy of around 100 cm^{-1} . This different behavior for He and Ne is analyzed using the calculated values for the dipole polarizabilities.

The influence of the different geometries for C_5H_5 (C_{2v} or D_{5h}) as well as the so-called basis set superposition error are analyzed.

For isolated C_5H_5 high-order calculations show that the ${}^2\text{B}_2$ ground state for symmetry C_{2v} lies around 0,2 eV below the ${}^2\text{E}_1''$ ground state for symmetry D_{5h} . This energy lowering comes from the expected Jahn-Teller distortion.

Capítulo 1

Forças Intermoleculares

1.1 Introdução

O propósito deste trabalho é apresentar alguns resultados por nós calculados na análise de sistemas, ou complexos, de *van der Waals* (vdW). Estes complexos, ligeiramente falando, são caracterizados por possuírem uma grande distância de separação em seu estado de mínima energia e, também, por possuir para esta energia de interação (E_{int}) um valor pequeno; no caso do dímero de hélio esta energia é da ordem de 0,00003 eV e uma distância da ordem de 3,0 Å. Ou seja, E_{int} pequena e distância de equilíbrio (R_e) grande.

Descrevemos, neste capítulo, alguns conceitos relativos a essa área específica, ou seja discorremos sobre as origens das forças intermoleculares e damos, posteriormente, no capítulo dois uma definição mais precisa do tipo de cálculo utilizado para sua obtenção, assim como, apresentamos no terceiro capítulo, alguns sistemas que podem ser caracterizados como sistemas de vdW com suas respectivas distâncias de equilíbrio e as energias de interação correspondentes a essas distâncias.

Escolhemos, então, o sistema ciclopentadienil (Cpd) em uma atmosfera de nitrogênio e centramos nossa atenção na interação $N_2 \cdots C_5H_5$, cujo estudo é melhor detalhado no capítulo três. Sabe-se de um resultado recente para este sistema obtido por *Bernstein et al.*^[1]. Este sistema é ligado quase que puramente por força de dispersão com uma energia de interação $E_{int} \cong 434 \text{ cm}^{-1}$ e uma distância de equilíbrio R_e de $\cong 3,36 \text{ Å}$. Nossos

resultados são $R_e \cong 3,36 \text{ \AA}$ e $E_{int} \cong 395 \text{ cm}^{-1}$, obtidos através de um cálculo de energia de correlação utilizando para isso a teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset. Acontece que, o próprio Cpd, por si, já não estava bem descrito. Por ser um dos poucos sistemas que possuem estado fundamental degenerado, sua simetria pontual vinha sendo bastante discutida. Obtemos não somente que o sistema distorce, devido ao teorema de *Jahn-Teller*, de uma simetria pontual D_{5h} para a simetria C_{2v} ; como também, no caso do $N_2 \cdots C_5H_5$, a contribuição dominante à energia de interação é de dispersão, entretanto, a geometria mais favorável é definida pela interação eletrostática quadrupolar, $E_{ele}(\Theta, \Theta')$. Estendemos então nossos estudos para o Cpd em outras atmosferas, preferencialmente, gases nobres. Investigamos a interação do Cpd com um átomo de hélio e também, neônio. A interação $He \cdots Cpd$ torna-se bastante complicada. Novamente temos de recuar um pouco, pois, o dímero de hélio também não está bem resolvido. Discutimos, em detalhes, todo este apanhado de sistemas no capítulo três.

Finalmente, opinamos sobre estes resultados no capítulo quatro, apresentando um sumário de todos estes sistemas e o que podemos inferir sobre estes estudos. Fizemos uma pesquisa extensa em vários livros textos sobre *Forças Intermoleculares* para a criação do texto abaixo, tais como os trabalhos de *Hirschfelder*^[2], *Maitland*^[3], *Hobza*^[4], *Huzinaga*^[5], dentre outros que são citados no decorrer do trabalho.

1.2 Bases Históricas

A teoria molecular da matéria tem suas raízes nas especulações filosóficas dos atomistas do século V a. c.; *Leucippus* e *Democritus* foram quem sugeriram que toda a matéria era composta de partículas pequenas, movendo-se rapidamente, que denominaram átomos. Esta idéia foi incorporada por *Epicurus* em seu esquema filosófico e foi uma importante influência no pensamento greco-romano. Isto foi exposto em um longo poema “Sobre a Natureza do Universo” por *Lucretius*^[6]. Muitas das características da teoria molecular descrita por *Lucretius* estão em surpreendente acordo com o ponto de vista moderno. Matéria era conservada em todos os processos, existia um grande, mas finito, número

de espécies de átomos e os átomos moviam-se com grandes velocidades. A consequência determinística do modelo foi evitada permitindo aos átomos “desviar um pouco de seu percurso” randomicamente no tempo e no espaço — um precursor do princípio da incerteza. O conceito de interações moleculares foi também desenvolvido, mas a distinção entre forças químicas e físicas entre os átomos estava ausente.

A relação entre propriedades moleculares e a viscosidade dos fluidos também foi considerada. Estas idéias representavam o limite para o qual a teoria molecular pôde ser desenvolvida. Futuros avanços requeriam novas informações experimentais que não poderiam ser obtidas a partir de uma inspeção casual do universo. Dois milênios passaram antes que as técnicas fossem desenvolvidas e os experimentos necessários realizados. A partir do século dezenove novas observações levaram ao estabelecimento de uma teoria molecular dinâmica baseada cientificamente. Mas apesar de muitos desenvolvimentos teóricos importantes, começando com *Bernoulli*^[7] em 1738, a principal doutrina da moderna teoria molecular da matéria, em particular a idéia do movimento molecular nos gases, não foi geralmente aceita até a última metade do século dezenove. A teoria matemática de *Clausius*^[8], *Maxwell*^[9] e *Boltzmann*^[10] entre 1850 e 1890 culminaram com a teoria cinética dos gases. Depois desse período tornou-se universalmente reconhecido que a temperatura e a pressão estão, ambas, relacionadas ao movimento das moléculas. A pressão é devida à força que as moléculas exercem na parede do recipiente em virtude de suas colisões com as paredes, e a temperatura é uma medida da energia cinética média das moléculas.

A idéia de forças intermoleculares também tem uma longa história. O conceito de moléculas como fontes pontuais de forças atrativas e repulsivas foi primeiro formulado por *Boscovich*^[11]. Ele reconheceu que moléculas devem repelir umas às outras quando separadas por uma distância muito pequena, mas assumiu que a atração e a repulsão alternam várias vezes quando a separação aumenta. No começo do século XIX o fato que as moléculas devem repelir umas às outras foi aceito, até mesmo para advogar pela teoria do flogístico do calor, que considerava um gás de moléculas como objetos estacionários mantidos em suas posições (em uma rede) por repulsão mútua. Mais tarde, o ponto de

vista moderno que moléculas repelem umas às outras a pequenas separações e atraem umas às outras a longas distâncias veio a ser estabelecido. Isto foi feito por *Clausius* em 1857.

Maxwell incorporou em sua descrição do comportamento cinético dos gases a idéia de que moléculas exercem forças umas nas outras. Ele presumiu que as forças eram inteiramente repulsivas em carácter e que elas decaíam quando a separação entre as moléculas interagentes aumentava. Ele foi hábil para deduzir a dependência da viscosidade com a temperatura de um gás de tais moléculas. *Boltzmann* tentou um cálculo similar, invocando uma série de leis de forças intermoleculares todas elas contendo componentes atrativos. É interessante notar que seus resultados forneceram uma descrição igualmente aceitável do comportamento da viscosidade dos gases àquele de *Maxwell*, apesar da diferença grosseira na lei de força assumida. Em 1873 *van der Waals* (*vdW*)^[12] desenvolveu uma equação de estado para um gás, cujas moléculas foram supostas serem esferas rígidas, impenetráveis, cercadas por um campo atrativo. Este conceito possibilitou a *van der Waals* mostrar que a pressão exercida por este gás obedece a relação abaixo, isso para um gás cujas moléculas são pontos não interagentes (o gás perfeito) devido ao efeito de retardamento das forças atrativas nas moléculas colidindo com a parede. Além disso, o volume não nulo das moléculas do gás, reduz o volume disponível para o movimento dos centros moleculares, abaixo daquele para pontos não interagentes. Então ele deduziu a equação de estado de *van der Waals*

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right) (\tilde{V} - b) = RT$$

na qual a é um parâmetro caracterizando a força de atração intermolecular, b representa a redução no volume disponível devido ao tamanho molecular finito, R é a constante universal dos gases e $\tilde{V}$ é o volume molar do gás. O trabalho de *van der Waals* demonstrou que a própria existência da fase condensada da matéria origina-se a partir das forças atrativas entre moléculas, e ao mesmo tempo que a pequena compressibilidade desta fase condensada surge a partir das forças repulsivas que atuam a curtas distâncias. Até aquele momento a origem de tais forças intermoleculares não eram conhecidas. Mesmo

assim, naquele período mostrou-se o estabelecimento das conexões fundamentais entre as propriedades macroscópicas da matéria e as forças entre as moléculas constituintes — a mecânica estatística.

Desde o final do século dezenove uma quantidade considerável de trabalhos foi dedicada a uma formulação exata da conexão entre as propriedades da matéria no *bulk* e as forças intermoleculares. Tal formulação representa o objetivo último da teoria molecular da matéria, já que, quando uma teoria deste tipo é estabelecida, um conhecimento das forças intermoleculares é suficiente para a avaliação de todas as propriedades do *bulk*. No caso de gases diluídos e cristais perfeitos esta ligação foi feita no começo deste século. Entretanto, o uso destas teorias para a avaliação das propriedades do *bulk* foi inibida pela ignorância da forma exata das forças intermoleculares. Consequentemente a atenção tornou-se concentrada na procura das origens e natureza das forças intermoleculares. Até mesmo quando a origem das forças tornou-se clara por volta de 1930 a dificuldade da avaliação *ab initio* das forças a partir da mecânica quântica propiciou um obstáculo adicional para um progresso quantitativo. Portanto, por volta do mesmo período um método heurístico de obter informações sobre forças intermoleculares foi desenvolvido. Essa abordagem envolvia assumir uma forma algébrica para a dependência das forças intermoleculares em função da separação intermolecular, calculando propriedades físicas do *bulk* para o material através da teoria molecular apropriada e finalmente comparando estes cálculos com dados experimentais para a mesma propriedade física. Uma certa concordância entre estes dois conjuntos de dados era esperada para indicar a exatidão das leis de forças intermoleculares assumidas. Agora é sabido que este procedimento fornece pouco mais que uma estimativa grosseira das forças intermoleculares. Entretanto o método representa a primeira tentativa para responder a questão: “*Podem as medidas de propriedades do bulk do material por si mesmas servir para determinar as forças intermoleculares das quais elas dependem?*”. Apesar de muitos esforços uma solução única para este problema inverso da teoria molecular parecia impossível até as duas últimas décadas. Entretanto, os avanços nas medidas das propriedades do *bulk* dos materiais, nas medidas de propriedades

microscópicas de moléculas interagentes, e nas técnicas para análises de tais informações experimentais tem alterado radicalmente esta situação. Agora é possível descrever com alguma segurança as forças intermoleculares entre moléculas simples. Este é um dos propósitos deste trabalho, fornecer um tratamento compreensível dos métodos que são empregados para determinar as forças intermoleculares, bem como apresentar um resumo de nosso conhecimento atual sobre os mesmos. Já que isso envolve a solução do problema inverso referido anteriormente, nós iremos discutir a teoria molecular que relaciona as forças intermoleculares à ambas: as propriedades da matéria no *bulk* e, o comportamento microscópico observável de pares de moléculas. Atenção deve ser concentrada sobre estes tópicos que tem revelado ser de grande valor na determinação de forças intermoleculares e sobre aqueles sistemas moleculares para os quais muitas informações estejam disponíveis. Portanto, entre as propriedades do *bulk*, nós trataremos em grande profundidade o estado de gás diluído no qual somente interações entre pares de moléculas são importantes e, entre as propriedades microscópicas, a espectroscopia de dímeros e de complexos binários de van der Waals. A fase condensada da matéria tem desempenhado um pequeno, mas não insignificante, papel na determinação das forças intermoleculares. Se o desenvolvimento atual no conhecimento acerca das forças intermoleculares for mantido é provável que o estudo desta área deve crescer significativamente. Até o presente momento o maior esforço tem sido dedicado às interações de duas espécies monoatômicas, e a interação entre moléculas mais complexas permanece porém pouco entendida.

1.3 Energia Intermolecular

Primeiramente forneceremos uma visão do campo das forças intermoleculares. Toma-se a oportunidade para estabelecer a origem física das forças intermoleculares de uma maneira que provê substância para um tratamento matemático mais completo, posteriormente, bem como introduzir conceitos e termos de uso comum neste campo.

O conceito mais importante diz respeito à representação das forças entre duas moléculas por meio de uma função energia potencial. Nós primeiro consideramos uma possível

situação simples na qual dois átomos, *a* e *b*, cada um composto de um núcleo carregado positivamente cercado por uma nuvem de elétrons simetricamente esférica, carregada negativamente interagindo. Quando os dois átomos estão infinitamente separados eles não interagem de modo algum e a energia total do sistema de dois átomos, E_{tot} , é justamente a soma das energias dos átomos individuais,

$$E_{tot}(\infty) = E_a + E_b$$

Se dois átomos estão separados por uma distância finita, *r*, a interação entre eles fornece uma contribuição extra para a energia total do sistema. Para o caso simples de nosso interesse com a simetria dos átomos requer-se que esta energia dependa somente da separação dos dois átomos e não de suas orientações relativas. Então a energia total é agora

$$E_{tot}(r) = E_a + E_b + U(r)$$

e a contribuição para a energia total vindo da interação, que é conhecida como função potencial intermolecular de pares, é

$$U(r) = E_{tot}(r) - E_a - E_b = E_{tot}(r) - E_{tot}(\infty)$$

O potencial intermolecular de pares então descreve a divisão da energia total do sistema de dois átomos a partir de seus valores quando os dois átomos estão infinitamente separados. Esta diferença de energia é numericamente igual ao trabalho realizado ao trazer os dois átomos de uma separação infinita até uma separação *r* e é dada por

$$U(r) = \int_r^\infty F(r)dr,$$

de modo que

$$F(r) = -\frac{dU}{dr}$$

onde $F(r)$ é a força atuando entre os dois átomos a uma separação *r*. Por convenção a força é positiva quando ela é repulsiva e negativa quando atrativa.

Nós iremos ver posteriormente que a energia de interação entre os dois átomos surge a partir de forças elétricas entre entidades carregadas das quais eles são compostos. Na formulação semi-clássica de um átomo os elétrons são supostos estar em órbitas contínuas em torno dos núcleos, de modo que pode-se esperar que essas forças elétricas flutuem em uma escala de tempo relacionada à velocidade do movimento eletrônico. Se os dois átomos permanecem estacionários a uma separação r , como nós supomos no desenvolvimento da energia potencial intermolecular, então a força líquida entre eles é a média destas flutuações rápidas das forças. Como a teoria molecular da matéria nos diz que os átomos na matéria estão em constante movimento, nós devemos reexaminar o conceito de função energia potencial neste contexto. Se a escala do tempo na qual dois átomos se aproximam um do outro é grande comparada com a escala do tempo do movimento dos elétrons, então, como antes, as forças entre os átomos deve ser uma média temporal da flutuação e nosso conceito anterior de função energia potencial permanece válido. E isto é muito bom, porque a velocidade dos átomos em muitas circunstâncias práticas é mesmo muito menor que a dos elétrons em torno dos núcleos, este é o caso, geralmente. Então nós devemos tratar a aproximação de átomos movendo-se com uma velocidade finita, com o auxílio de um único potencial intermolecular independente da velocidade. Esta importante idéia é conhecida como a *separação de Born-Oppenheimer*^[13] e ela tem um corolário útil que na discussão de tais aproximações somente os movimentos dos núcleos necessitam ser considerados para descrever o evento dinâmico.

O trabalho de *van der Waals* sugeria, e desenvolvimentos posteriores confirmaram, que a forma geral da função potencial intermolecular para átomos simetricamente esféricos $U(r)$ é como mostrado na figura 1.1.

Existe uma força repulsiva forte a curtas distâncias e uma força atrativa a longas distâncias. Em termos da energia potencial $U(r)$ este comportamento corresponde a energias positivas a pequenas separações e energias negativas a longas distâncias, as duas regiões extremas são unidas pela função com um mínimo negativo simples. É de praxe trabalhar com o potencial intermolecular por conveniência e a figura 1.1 define aqueles

Figura 1.1: Um esquema da função energia potencial de pares.

parâmetros do potencial usualmente empregados para caracterizá-los. Estes são, a separação na qual a energia potencial é zero, σ , a separação na qual a energia atinge seu valor mínimo, R_e , e a energia mínima por si, $-D_e$; D_e é conhecido como a *profundidade do poço*.

Em um problema mais geral de interação de duas moléculas onde falta simetria esférica, nós esperamos que a energia intermolecular dependa não somente da separação intermolecular, mas também da orientação relativa. A interação entre duas moléculas de nitrogênio ou duas moléculas de HCl , para as quais cada molécula possui simetria cilíndrica, são exemplos deste tipo de função potencial. Para tais moléculas existe uma contribuição adicional para a energia total do sistema de duas moléculas interagentes que surge a partir da energia interna das moléculas, que é a energia vibracional e rotacional. Em tais casos a função energia potencial deve depender dos estados internos de cada molécula, bem como da separação intermolecular e orientação relativa. Então, é frequentemente útil e necessário considerar funções energia potencial intermolecular para cada estado de energia interna de duas moléculas. Tais interações são ainda menos conhecidas que aquelas espécies monoatômicas.

1.3.1 Origens das Forças Intermoleculares

Nosso conhecimento atual nos permite classificar as forças que surgem entre partículas em quatro categorias

- Gravitacional;
- Eletromagnética;
- Força nuclear forte;
- Força nuclear fraca.

As forças nucleares são responsáveis pelas ligações dos nêutrons e prótons dentro do núcleo, e o intervalo sobre o qual elas são significantes é, conseqüentemente da ordem de 10^{-14} m. A força nuclear fraca, agora sabido ser eletromagnética em origem, é de similar curto alcance. Já que as dimensões moleculares são tipicamente 5×10^{-1} nm, estas forças nucleares não podem contribuir para a força intermolecular. Contrariamente a força gravitacional é de alcance extremamente longo e pode-se pensar ser ela a fonte da atração intermolecular. Entretanto, um cálculo simples mostra que a energia potencial gravitacional de dois átomos de argônio separados de 0,4 nm é somente de 7×10^{-52} J, que é umas 30 ordens de magnitude menor que as forças intermoleculares. Conseqüentemente, forças intermoleculares devem ter uma origem eletromagnética.

Aceitando que forças intermoleculares tem esta origem, a fonte da interação pode ser vista como sendo devida às partículas carregadas, elétrons e prótons, que constituem um átomo ou molécula. Já que as forças intermoleculares são repulsivas a curtas distâncias e atrativas a longas distâncias, nós podemos discernir que devem existir ao menos duas contribuições para a força total e para o correspondente potencial intermolecular. Qualitativamente, a origem da força repulsiva a curtas distâncias é simples de explicar. Quando as nuvens de elétrons de duas moléculas se aproximam uma da outra suficientemente de modo que elas se sobrepõem, o princípio de exclusão de *Pauli* proíbe alguns elétrons de ocupar a região de “overlap” e assim reduz a densidade eletrônica nesta região. Os

núcleos carregados positivamente das moléculas são assim incompletamente protegidos um do outro e dessa maneira exercem uma força repulsiva um no outro. Tais forças de curto alcance são referidas como forças de “overlap”.

O componente atrativo de longas distâncias da força intermolecular é significativo quando a sobreposição das nuvens eletrônicas é pequena e surge de uma maneira completamente diferente. De fato, existem três contribuições possíveis para a força atrativa dependendo da natureza das moléculas interagentes. Somente uma destas contribuições está presente em todas as interações moleculares e é conhecida como força de dispersão de *London*^[14]. Para moléculas simples ela é quase sempre a maior contribuição para a força intermolecular, mas, como nós iremos ver, ela surge a partir de considerações mais sutis que as restantes. É conveniente introduzir as origens físicas destas três contribuições a fim de facilitar o conceito ao invés de suas magnitudes.

1. *Contribuições Eletrostáticas.* É sabido que algumas moléculas, tais como HCl , possuem momento de dipolo permanente em virtude da distribuição da carga elétrica na molécula. Uma componente da energia de interação de tais duas moléculas a longas distâncias, portanto, surge a partir da interação eletrostática entre seus momentos de dipolo. Tal interação tem lugar sem distorção de elétrons em cada molécula e a energia resultante é por esta razão chamada, energia de primeira ordem. Já que, a energia eletrostática entre dois dipolos é uma função forte de sua orientação relativa, ela é algumas vezes referida como energia orientacional. Algumas moléculas apolares, tais como CO_2 possuem um momento de quadrupolo elétrico que contribuem para a energia eletrostática de uma maneira similar
2. *Contribuições de Indução.* Se nós considerarmos uma interação entre uma molécula com um momento de dipolo permanente e uma molécula que é apolar, o campo elétrico da molécula polar distorce a distribuição de carga dos elétrons da outra molécula produzindo um momento de dipolo induzido dentro dela. Este dipolo induzido então interage com o dipolo indutor para produzir uma força atrativa. Este tipo de interação realçada por sua existência sobre a distorção das nuvens de

elétrons é portanto referenciada como energia de segunda ordem. Esta contribuição está simultaneamente presente com a contribuição eletrostática no caso da interação de duas moléculas polares.

3. *Contribuições de Dispersão.* Se nós considerarmos a interação de duas moléculas, nenhuma das quais tendo um momento de dipolo permanente a fonte de uma energia atrativa é mais difícil de discernir. Entretanto, nós reconhecemos que, embora uma molécula não possua momento de dipolo permanente, seus elétrons estão em contínuo movimento, de modo que a densidade de elétrons em uma molécula oscila continuamente no tempo e no espaço. Assim, em qualquer instante, qualquer molécula possui um dipolo elétrico instantâneo que flutua com a flutuação da densidade eletrônica. Este dipolo instantâneo em uma molécula induz um dipolo instantâneo na segunda molécula. O dipolo induzido na segunda molécula e o dipolo induzido na primeira interagem para produzir uma energia atrativa, chamada, energia de dispersão. Em outras palavras, a energia de dispersão é um resultado da correlação entre as flutuações na densidade eletrônica nas duas moléculas. A energia de dispersão é de segunda ordem no sentido definido anteriormente, já que uma distorção da densidade eletrônica da molécula está envolvida. No caso de interações entre duas moléculas neutras, apolares, esta é a única contribuição para a energia de longo alcance. O nome energia de dispersão é aplicado para esta contribuição de longo alcance porque o mecanismo físico que dá origem a energia é o responsável pela dispersão da luz em um gás.

Na próxima seção damos um breve esboço de uma descrição mais quantitativa das forças intermoleculares.

1.4 Energia de Longo Alcance

Energia Eletrostática

Aqui nós consideramos que parte da energia de interação entre duas moléculas surge a partir da densidade de carga elétrica não uniforme dentro de cada molécula. Consideraremos um caso simples no qual cada molécula pode ser representada por uma distribuição de carga linear como mostrado na figura 1.2.

Figura 1.2: Exemplo de uma distribuição linear de carga.

A distribuição consiste de duas cargas arranjadas em torno de uma origem 0 que nós tomamos como fixa no centro de massa da molécula. O eixo da distribuição coincide com o eixo z do sistema de coordenadas; a carga Q_1 está localizada em $-z_1$ e a carga Q_2 em z_2 . Tal modelo pode representar por exemplo a molécula HCl . Nós primeiro avaliamos o potencial eletrostático Φ devido a uma molécula no ponto P da figura 1.2, que em termos dos símbolos da figura pode ser escrito

$$\Phi = \left\{ \frac{Q_1}{r_1} + \frac{Q_2}{r_2} \right\} \quad (1.1)$$

Em termos das coordenadas r, θ do ponto P e da separação axial das cargas a partir de 0 isto pode ser escrito

$$\Phi = \left\{ \frac{Q_1}{[r^2 + z_1^2 + 2z_1r \cos \theta]^{\frac{1}{2}}} + \frac{Q_2}{[r^2 + z_2^2 - 2z_2r \cos \theta]^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (1.2)$$

Embora (1.2) defina completamente o potencial, uma forma mais conveniente para os nossos propósitos pode ser obtida quando a distância r é maior que z_1 e z_2 . Nesta situação os denominadores dos dois termos em (1.2) podem ser expandidos em potências de z_1/r e z_2/r para produzir

$$\Phi = \left\{ \frac{Q_1 + Q_2}{r} + \frac{(Q_2 z_2 - Q_1 z_1) \cos \theta}{r^2} + \frac{(Q_1 z_1^2 + Q_2 z_2^2) (3 \cos^2 \theta - 1)}{2r^3} + \dots \right\} \quad (1.3)$$

que pode ser escrita como

$$\Phi = \left\{ \frac{Q}{r} + \frac{\mu \cos \theta}{r^2} + \frac{\Theta (3 \cos^2 \theta - 1)}{2r^3} + \dots \right\} \quad (1.4)$$

Aqui nós escrevemos $Q = Q_1 + Q_2$ para a carga total da molécula, que é também conhecido como momento zero da distribuição de carga; $\mu = Q_2 z_2 - Q_1 z_1$ que é o momento de dipolo ou primeiro momento da distribuição de carga; e $\Theta = Q_1 z_1^2 + Q_2 z_2^2$ que é o momento de quadrupolo da distribuição de carga.

Deve ser enfatizado que (1.4) é válida somente para $r \gg z_1, z_2$. Entretanto, já que nós estamos interessados na energia de duas distribuições de carga a longas distâncias, estas são as condições para as quais nós requeremos o potencial eletrostático.

Nós agora consideramos a energia de interação de tais duas distribuições de carga. O centro de massa da segunda molécula está localizado em P , a uma distância r a partir do centro da primeira, e por simplicidade nós consideramos que o eixo das duas distribuições de carga permanecem na página e restritos às três orientações relativas esboçadas nas figuras 1.3 (a-c). A segunda molécula tem cargas Q'_1 e Q'_2 localizadas nas posições $-z'_1$ e z'_2 ao longo deste eixo a partir de P .

Figura 1.3: Interação de duas distribuições lineares de cargas.

Considerando a primeira configuração (a), a energia eletrostática das duas distribuições de carga é

$$U_{el}^a(r) = Q_2' \Phi(Q_2') + Q_1' \Phi(Q_1') \quad (1.5)$$

onde $\Phi(Q_2')$ denota o potencial eletrostático em Q_2' devido à primeira molécula, e $\Phi(Q_1')$ o potencial eletrostático em Q_1' surgido da mesma fonte. Ambos potenciais eletrostáticos podem ser expressos em termos de z_2' e z_1' com auxílio da geometria da Fig.:1.3 (a) e 1.4. Usando estes resultados, nós encontramos depois da expansão em potências de z_1'/r e z_2'/r que a energia eletrostática a longas distâncias ($r \gg z_1', z_2'$) pode ser escrita como

$$U_{el}^a(r) = \frac{QQ'}{r} + \frac{(\mu Q' - Q\mu')}{r^2} - \frac{2\mu\mu'}{r^3} + \frac{(Q\Theta' + \Theta Q')}{r^3} + \frac{(3\Theta'\mu - 3\mu'\Theta)}{r^4} + \frac{6\Theta\Theta'}{r^5} \quad (1.6)$$

Aqui nós escrevemos $Q' = Q'_1 + Q'_2$ para a carga total da segunda molécula, $\mu' = Q'_2 z'_2 - Q'_1 z'_1$ para o seu momento de dipolo, e $\Theta' = Q'_2 z'^2_2 + Q'_1 z'^2_1$ para o seu momento de quadrupolo. Os vários termos de (1.6) correspondem a interação entre os vários momentos de multipolo das duas distribuições de carga. Se nós considerarmos interações entre moléculas neutras ($Q = Q' = 0$) com Q'_2 e Q_2 positivas, então para a configuração (a) o primeiro termo na energia eletrostática é a interação dipolo-dipolo que varia com r^{-3} e é dado por

$$U_{\mu\mu'}^a(r) = -\frac{2\mu\mu'}{r^3} \quad (1.7)$$

Então nesta configuração a contribuição dipolo-dipolo para a energia de interação é negativa e existe uma força atrativa entre as moléculas neutras.

Um desenvolvimento similar pode ser realizado para as configurações (b) e (c) da figura 1.3; para a interação dipolo-dipolo de duas moléculas neutras nós encontramos

$$U_{\mu\mu'}^b(r) = +\frac{2\mu\mu'}{r^3}$$

que corresponde a uma força repulsiva, e

$$U_{\mu\mu'}^c(r) = 0 ,$$

isto é, a energia de interação dipolo-dipolo é zero.

Estas ilustrações mostram que a energia de interação dipolo-dipolo é proporcional à r^{-3} para uma configuração fixa de moléculas, e que ela é fortemente dependente da orientação, variando desde atrativa até repulsiva quando a molécula é rotacionada. Uma análise da interação de duas distribuições lineares de cargas na configuração geral da figura 1.3 (d) onde φ denota rotação do segundo dipolo em torno da linha que os une será apresentada posteriormente. Isto conduz ao resultado para a energia de interação dipolo-dipolo que é

$$U_{\mu\mu'}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = -\frac{\mu\mu'}{r^3} \xi(\theta_1, \theta_2, \varphi) \quad (1.8)$$

onde

$$\xi(\theta_1, \theta_2, \varphi) = (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad (1.9)$$

descreve a dependência da energia com a orientação.

Se as duas moléculas são livres para rotacionar, como elas são, na fase gasosa, então frequentemente a média da energia dipolo-dipolo sobre todas as possíveis orientações $\langle U_{el} \rangle_{\mu\mu'}$ é que é desejada. Se todas as orientações relativas são igualmente prováveis, esta média deve ser zero. Entretanto, a probabilidade de observar uma configuração de energia U é proporcional ao fator de *Boltzmann*, $e^{-U/KT}$, que conseqüentemente conduz a um peso preferencial para configurações de energia negativa. Quando a média sobre o fator de *Boltzmann* é realizada nós encontramos, a temperaturas suficientemente altas,

$$\langle U_{el} \rangle_{\mu\mu'} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^2 \mu'^2}{r^6 KT} + \dots \quad (1.10)$$

O termo principal da média orientacional da contribuição dipolo-dipolo para a energia eletrostática de interação de duas moléculas neutras é, portanto, atrativo e inversamente proporcional à sexta potência de sua separação. A dependência com a temperatura de $\langle U_{el} \rangle_{\mu\mu'}$ é um resultado somente da média orientacional; com o fator de *Boltzmann*.

A equação (1.6) mostra que existem contribuições para a energia eletrostática das interações dipolo-quadrupolo que variam com $1/r^4$ para uma orientação fixa e das interações quadrupolo-quadrupolo que variam com $1/r^5$ para uma orientação também fixa. Naturalmente o fator de proporcionalidade depende da orientação relativa dos dois eixos moleculares. Estas contribuições podem ser significantes para algumas interações e a elas será dada mais atenção posteriormente. Quando o procedimento de média orientacional é realizado para estas duas contribuições os resultados são

$$\langle U_{el} \rangle_{\mu\Theta} = -\frac{1}{r^8 KT} \{ \mu^2 \Theta'^2 + \mu'^2 \Theta^2 \} + \dots$$

$$\langle U_{el} \rangle_{\Theta\Theta'} = -\frac{14}{5} \frac{\Theta \Theta'^2}{r^{10} KT} + \dots$$

Estas expressões mostram que estas duas contribuições para a energia de interação eletrostática médio-orientacional são também atrativas. Isto é uma característica comum para todos os termos de altas ordens na expansão.

Energia de Indução

Quando uma molécula qualquer é colocada em um campo elétrico estático, uniforme, ϵ , existe uma polarização de sua distribuição de carga como mostrado esquematicamente na figura 1.4. Esta polarização pode ser expressa em termos dos momentos de multipolo induzidos na molécula, de acordo com a idéia da seção prévia.

Figura 1.4: O processo de indução.

Se o campo elétrico é pequeno então encontra-se que o momento de dipolo induzido em uma molécula, μ_{ind} , é proporcional ao campo e nós escrevemos

$$\mu_{ind} = \alpha \epsilon \quad (1.11)$$

onde α é conhecida como a polarizabilidade estática da molécula. (Em geral a polarizabilidade de moléculas é anisotrópica e, para campos oscilantes, dependente da frequência).

A energia de uma molécula polar neutra (momento de dipolo μ) em um campo elétrico ϵ é

$$U = - \int_0^\epsilon \mu d\epsilon \quad (1.12)$$

Então a energia do dipolo induzido em uma molécula por um campo elétrico é

$$\begin{aligned} U_{ind} &= - \int_0^\epsilon \alpha \epsilon d\epsilon \\ &= - \frac{1}{2} \alpha \epsilon^2 \end{aligned} \quad (1.13)$$

já que μ e ϵ são paralelos.

Nós já vimos que uma molécula neutra possuindo um momento de dipolo permanente μ dá origem a um potencial eletrostático Φ e consequentemente a um campo elétrico, $\epsilon = -\frac{\partial \Phi}{\partial r}$. Este campo elétrico, portanto, induz um momento de dipolo em uma segunda molécula que está próxima se a segunda molécula é por si mesma polar ou não. Nós consideramos aqui um exemplo ilustrativo da energia de indução para a interação entre uma molécula com um momento de dipolo permanente e uma molécula apolar. Consideraremos a configuração mostrada na figura 1.5 onde a molécula apolar com uma polarizabilidade estática α' situa-se em P .

O potencial eletrostático em P devido ao dipolo é, a partir de (1.4)

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\mu \cos \theta}{r^2} \\ \epsilon = |\epsilon| &= \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{\mu}{r^3} [4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta]^{1/2} \end{aligned} \quad (1.14)$$

A magnitude do dipolo induzido na molécula em P é então $\alpha' \epsilon$ e a energia é $\frac{1}{2} \alpha' \epsilon^2$, de maneira que a energia de interação da indução é

$$U_{ind} = - \frac{1}{2} \alpha' \frac{\mu^2}{r^6} (3 \cos^2 \theta + 1) \quad (1.15)$$

Figura 1.5: Interação de uma molécula polar com uma apolar.

que é atrativa para todas as configurações e inversamente proporcional à sexta potência da separação para uma orientação fixa. Se fizermos uma média da energia potencial de (1.15) sobre todas as orientações possíveis, dando a cada orientação o peso do fator de Boltzmann, $e^{-U_{ind}/KT}$, a energia de indução média entre uma molécula polar e uma molécula apolar é, à temperaturas suficientemente altas,

$$\langle U_{ind} \rangle = -\frac{\mu^2 \alpha'}{r^6} \quad (1.16)$$

O principal termo na energia médio-orientacional não é dependente da temperatura, diferente do termo correspondente para a energia eletrostática. (A origem desta diferença no comportamento é descrita posteriormente).

No caso da interação de duas moléculas polares cada molécula induz um momento de dipolo uma na outra, de modo que, devem existir duas contribuições para a energia de interação total da forma de (1.15). A energia de indução médio-orientacional para duas moléculas polares é então

$$\langle U_{ind} \rangle_{\mu\mu'} = -\frac{1}{r^6} \{ \mu^2 \alpha' + \mu'^2 \alpha \} + \dots \quad (1.17)$$

Para moléculas polares idênticas, isto reduz a

$$\langle U_{ind} \rangle_{\mu\mu} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} + \dots$$

O tratamento geral das forças de indução é muito mais complicado que aquele dado aqui. Isto é em parte porque para muitas moléculas a polarizabilidade não é isotrópica mas é tensorial em carácter. Além disso, multipolos de altas ordens em moléculas polares podem induzir multipolos de altas ordens em outras moléculas e devem existir outras contribuições para o momento de dipolo induzido. Então interações, tais como quadrupolo-quadrupolo induzido, contribuem para a energia de indução.

Energia de Dispersão

Até o momento analisamos a contribuição para a energia de longo alcance de uma forma simples através da eletrostática e mecânica clássicas. Para a interação de duas moléculas que não possuem dipolo elétrico nem momentos de altas ordens permanentes, as contribuições eletrostáticas e de indução são ausentes e a interação surge somente da energia de dispersão. A energia de dispersão não pode ser analisada pela mecânica clássica, pois, como iremos ver, sua origem é puramente quântica.

Na seção 1.2.1 argumentou-se que a energia de dispersão surge a partir da interação dos dipolos instantâneos das moléculas. Por isso nós tomamos aqui o modelo simples de uma molécula que permite a ocorrência de tais dipolos. O modelo que nós empregamos é uma versão simplificada daquele originalmente devido à Drude.^[15] Nós supomos que cada molécula é composta de duas cargas $+Q$ e $-Q$. Nós imaginamos a carga $+Q$ estando estacionária e que a carga negativa oscila em torno da carga positiva com uma frequência angular ω_o na direção z que está ao longo da linha que une as cargas positivas das duas moléculas como mostrado na figura 1.6.

Se nós indicarmos o deslocamento da carga negativa da molécula a partir da carga positiva por z_a e o correspondente deslocamento para a molécula b por z_b , podemos notar que em qualquer tempo t as moléculas possuem momentos instantâneos $\mu_a = Qz_a(t)$ e $\mu_b = Qz_b(t)$. Na média, naturalmente, as moléculas não possuem momentos de dipolo. Nós

Figura 1.6: O modelo unidimensional de Drude da interação de dispersão.

vemos então que o modelo, embora uma aproximação óbvia, tem a característica essencial que requerimos para a discussão das forças de dispersão, apesar de sua simplicidade. Finalmente, indicamos a constante de força do oscilador harmônico por k e a massa da carga oscilante por M ; a frequência do oscilador é então

$$\omega_o = \left(\frac{k}{M} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

Quando duas moléculas estão infinitamente separadas, a equação de onda de Schrödinger para a molécula a é

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi_a}{\partial z_a^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E_a - \frac{1}{2} k z_a^2 \right) \Psi_a = 0$$

que é a equação para um oscilador harmônico simples, onde $\frac{1}{2} k z_a^2$ é a energia potencial do oscilador. Os autovalores da energia para as moléculas a e b são dados por

$$\begin{aligned} E_a &= \left(n_a + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_o, \\ E_b &= \left(n_b + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_o \end{aligned} \quad (1.19)$$

Então, quando as duas moléculas estão infinitamente separadas e ambas estão em seus estados fundamentais a energia total do sistema de duas moléculas é

$$E(\infty) = E_a + E_b = \hbar \omega_o \quad (1.20)$$

Quando as moléculas estão separadas por uma distância finita r , que é ainda considerada grande em comparação com as dimensões das moléculas, existe uma energia de interação entre os dois dipolos ($\mu = z_a Q$ e $\mu' = z_b Q$) em qualquer instante dada por (1.7). Então a equação de onda de Schrödinger para o sistema de duas moléculas torna-se

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_a^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_b^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} k z_a^2 - \frac{1}{2} k z_b^2 - \frac{2 z_a z_b Q^2}{r^3} \right) \Psi = 0 \quad (1.21)$$

onde Ψ é a função de onda para o sistema de duas moléculas. Se fizermos as transformações

$$Z_1 = \frac{z_a + z_b}{\sqrt{2}}, \quad Z_2 = \frac{z_a - z_b}{\sqrt{2}}$$

(1.21) pode ser escrita na forma

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_1^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_2^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} k_1 Z_1^2 - \frac{1}{2} k_2 Z_2^2 \right] \Psi = 0 \quad (1.22)$$

onde

$$k_1 = k - \frac{2Q^2}{r^3} \quad \text{e} \quad k_2 = k + \frac{2Q^2}{r^3} \quad (1.23)$$

A equação (1.22) é a equação de onda para dois osciladores harmônicos simples independentes nas coordenadas Z_1 e Z_2 . Então os autovalores para a energia total do sistema são

$$E(r) = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_2,$$

e, se nós considerarmos as duas moléculas em seus estados estacionários,

$$E(r) = \frac{1}{2} \hbar (\omega_1 + \omega_2) \quad (1.24)$$

Aqui

$$\omega_1 = \left(\frac{k_1}{M} \right)^{1/2}, \quad \omega_2 = \left(\frac{k_2}{M} \right)^{1/2}$$

ou

$$\omega_1 = \omega_o \left\{ 1 - \frac{2Q^2}{r^3 k} \right\}^{1/2}, \quad \omega_2 = \omega_o \left\{ 1 + \frac{2Q^2}{r^3 k} \right\}^{1/2} \quad (1.25)$$

a partir de (1.23). Agora estamos interessados na interação de longo alcance para a qual a perturbação do potencial é pequena, dessa forma podemos expandir (1.25) pelo teorema binomial que nos permite escrever (1.24) como

$$E(r) = \hbar\omega_o - \frac{Q^4 \hbar\omega_o}{2r^6 k^2} + \dots \quad (1.26)$$

A energia de interação de duas moléculas para o nosso modelo é então

$$U_{disp} = E(r) - E(\infty) = -\frac{Q^4 \hbar\omega_o}{2r^6 k^2} + \dots \quad (1.27)$$

Um modelo melhor, mais ainda inexato, de cada molécula pode ser construído por assumir que o movimento da carga oscilante pode ser resolvido em três osciladores de frequências idênticas ao longo de três coordenadas cartesianas centradas na carga positiva. Neste caso (1.27) é modificada para levar a

$$U_{disp} = -\frac{3Q^4 \hbar\omega_o}{4r^6 k^2} + \dots \quad (1.28)$$

A constante de força, k , pode ser relacionada à polarizabilidade das moléculas. Se nós colocarmos uma única molécula de Drude em um campo elétrico externo ε , uma força de magnitude $Q\varepsilon$ atua em cada carga, para produzir um deslocamento z'_a , que atinge um valor estático quando a força restauradora kz'_a é igual à força elétrica imposta. Então

$$Q = \frac{kz'_a}{\varepsilon}$$

de maneira que, o momento de dipolo estático induzido na molécula pelo campo é

$$\mu_{ind} = Qz'_a = \frac{Q^2 \varepsilon}{k}$$

A partir de (1.11) nós podemos, portanto, identificar a polarizabilidade α como

$$\alpha = \frac{Q^2}{k}$$

dessa forma, podemos escrever a energia de dispersão para duas moléculas idênticas em seus estados fundamentais, para este modelo simples, como

$$U_{disp} = \frac{C_6}{r^6} \quad (1.29)$$

onde

$$C_6 = -\frac{3}{4}\alpha^2\hbar\omega_o \quad (1.30)$$

A energia de dispersão dipolo-dipolo induzidos para duas moléculas em seus estados fundamentais é, portanto, atrativa e inversamente proporcional à sexta potência da separação intermolecular. Vale a pena ressaltar aqui que, se tivéssemos tratado o mesmo problema classicamente, nós teríamos obtido uma energia de interação nula. Isto porque a energia do “estado fundamental” de um oscilador harmônico clássico é zero, de maneira que ambos, $E(r)$ e $E(\infty)$ das equações (1.20) e (1.24) devem ser iguais a zero. A existência da energia de dispersão é, portanto, uma consequência da energia de ponto zero do oscilador, um conceito puramente quântico. Para moléculas não esféricas a energia de dispersão é uma função da orientação relativa, bem como, da separação.

Como podemos esperar, em vista de nossas considerações das interações eletrostáticas e de indução, existem contribuições adicionais para a energia de dispersão oriundas das interações dipolo-quadrupolo instantâneos, interações quadrupolo-quadrupolo, etc. A energia de dispersão é portanto, escrita mais completamente como

$$U_{disp} = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \quad (1.31)$$

onde, para interações entre moléculas no estado fundamental, cada coeficiente é negativo, ou seja, cada contribuição é atrativa.

London^[14] foi quem primeiro estimou a magnitude do coeficiente C_6 através do modelo de oscilador que nós descrevemos. Ele assumiu que a frequência ω_o do oscilador era a que correspondia a energia requerida para a ionização da molécula a partir de seu estado fundamental, $E_1 = \hbar\omega_o$. Essa designação foi suportada pelo fato que, uma hipótese idêntica permitiu uma descrição razoável da variação do índice de refração de um gás com a frequência da radiação eletromagnética (o efeito da dispersão). Com esta designação nós podemos escrever a equação (1.30) para C_6 da forma

$$C_6 = -\frac{3}{4}\alpha^2 E_1 \quad (1.32)$$

que contem somente quantidades acessíveis experimentalmente. Desta maneira, London obteve um valor de C_6 , para a interação de dois átomos de argônio, de $-5 \times 10^{-78} \text{ J m}^6$, que é somente uns 30% menor que o valor obtido pelos cálculos mais refinados atualmente.

As mais recentes avaliações de C_6 são baseadas em um completo tratamento quântico da energia de dispersão que deve ser discutido no capítulo 2. Esta análise confirma a forma da equação 1.31, mas leva à diferentes expressões para os coeficientes C_6 , C_8 , C_{10} daqueles de nosso modelo simples. Por exemplo, para a interação de dois átomos no estado fundamental o coeficiente C_6 depende da energia de transição do estado eletrônico fundamental para todos os estados excitados e da probabilidade destas transições, as assim chamadas, *forças de oscilador*¹. A forma pode ser determinada por métodos espectroscópicos e por último pode, em princípio, ser obtida por estudos de fotoabsorção. Consequentemente C_6 pode novamente ser computado com a ajuda de informações experimentais. Entretanto, na prática, os dados de fotoabsorção disponíveis são insuficientes para uma determinação acurada de C_6 e dados experimentais suplementares devem ser empregados.

1.4.1 Resumo

(a) *Ordem de Grandeza*. Para o caso mais geral da interação de duas moléculas polares a energia intermolecular total de longo alcance é

¹que serão melhor definidas na seção 2.2.3

$$U = U_{ele} + U_{ind} + U_{disp}$$

Para duas moléculas neutras idênticas, livres para rotacionar com um momento de dipolo μ e polarizabilidade estática α , as principais contribuições são

$$U = - \left\{ \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}\alpha^2\hbar\omega_o \right\} r^{-6}$$

onde por simplicidade nós usamos o resultado de Drude para a contribuição de dispersão. A tabela 1.1 contém uma lista das magnitudes dos três coeficientes do termo r^{-6} para as diferentes contribuições da interação do tipo pares de moléculas simples para uma temperatura de 300 K. A tabela^[3] também fornece valores típicos dos momentos de dipolo e polarizabilidades de moléculas.

Tabela 1.1: Dipolo, Polarizabilidade e o coeficiente

$-C_6/(10^{-79} \text{ J m}^6)$ para algumas moléculas.

Molécula	$10^{30}\mu/\text{C m}$	$10^{30}\alpha/\text{m}^3$	Eletrostática	Indução	Dispersão
Ar	0	1,63	0	0	50
Xe	0	4,0	0	0	209
CO	0,4	1,95	0,003	0,06	97
HCl	3,4	2,63	17	6	150
NH ₃	4,7	2,26	64	9	133
H ₂ O	6,13	1,48	184	10	61

Momentos de dipolo tradicionalmente são medidos em unidades Debye, nesta tabela colocamos em unidades SI. 1 Debye = $3,33 \times 10^{-30} \text{ C m}$.^[16]

Com exceção da água, uma molécula pequena, altamente polar, a contribuição de dispersão para a energia é a maior contribuição à energia de longo alcance. Das outras duas contribuições a energia de indução é sempre menor.

A fim de comparar a grandeza de várias contribuições para a energia intermolecular, elas foram calculadas para 1 mol de um gás na hipótese que as moléculas interagem em pares, a uma separação σ , onde a energia potencial total $U(\sigma) = 0$. Estes valores para

algumas espécies são mostrados na tabela 1.2, onde eles são comparados com a energia de ligação de espécies poliatômicas e a entalpia de sublimação. Também vale a pena mencionar, para efeito de comparação, que a energia cinética de um mol de gás ($\frac{3}{2}RT$) a 300 K é 3,7 KJ mol⁻¹, e que a ponte de hidrogênio familiar, não somente aos químicos, tem uma grandeza típica de 20 KJ mol⁻¹. ΔH_s^o é um valor aproximado para o calor de sublimação de um cristal. A tabela 1.2 mostra que o componente atrativo do potencial intermolecular de pares a uma distância σ é bem menor que a energia requerida para quebrar a ligação química. Entretanto, a mesma energia é comparável com a energia cinética das moléculas próximo à temperatura ambiente. A ponte de hidrogênio tem uma energia intermediária entre aquela típica das ligações químicas e o componente atrativo do potencial intermolecular. Pode-se ver também que o calor de sublimação dos cristais aumenta com o aumento da contribuição atrativa da função potencial de pares, indicando a relação da energia potencial intermolecular à propriedades do estado sólido.

Tabela 1.2: Contribuições atrativas à energia (/ KJ mol⁻¹).^[10]

Molécula	σ/nm	U_{ele}	U_{ind}	U_{dis}	E_{lig} (KJ mol ⁻¹)	ΔH_s^o / KJ mol ⁻¹
Ar	0,33	0	0	-1,2	—	7,6
Xe	0,38	0	0	-1,9	—	16
CO	0,36	-4x10 ⁻⁵	-8x10 ⁻⁴	-1,4	343	6,9
HCl	0,37	-0,2	-0,07	-1,8	431	18
NH ₃	0,260	-6,3	-0,9	-13,0	389	29
H ₂ O	0,265	-16,0	-0,9	-5,3	464	47

(Onde, 1 eV = 23,06035 Kcal mol⁻¹ e 1cal = 4,184J.^[17])

(b) *Limitações.* Para concluir nossa discussão da energia de longo alcance devemos enfatizar que nós consideramos somente um conjunto muito especial de condições em nosso tratamento. A descrição da energia eletrostática foi restrita à distribuições de carga com simetria axial; a discussão da energia de indução foi restrita à moléculas com uma polarizabilidade isotrópica; e o tratamento da energia de dispersão foi limitado às interações de átomos simetricamente esféricos em seus estados fundamentais. Um tratamento completo do caso geral é, obviamente, mais complicado. Por exemplo, como nós mencionamos

antes, para a interação de dois átomos que não estejam em seus estados fundamentais a energia de dispersão nem sempre é atrativa. Além disso, para interações entre espécies monoatômicas em outro estado que não o estado S , é bem possível que interações de altas ordens dos multipolos permanentes forneçam a contribuição dominante para a energia de longo alcance. Por exemplo, para a interação de dois átomos de cloro em seus estados fundamentais, 2P , a principal contribuição para a energia de longo alcance é o termo de primeira ordem da interação eletrostática quadrupolo-quadrupolo que varia com $1/r^5$. Estas complicações não nos interessam aqui, mas é necessário reconhecer que nem todos os sistemas são do tipo simples.

Finalmente, uma outra limitação implícita em nossa discussão da energia de dispersão de longo alcance deve ser mencionada. A natureza eletromagnética das forças entre moléculas implica que a transmissão da força de uma molécula à outra se faz à velocidade da luz. Se nós considerarmos o modelo de Drude da interação de dispersão, vemos que leva-se um tempo não nulo para a transmissão do campo elétrico oscilante de uma molécula à outra. Então, no tempo em que o campo atua na segunda molécula o dipolo da primeira varia. Este, assim chamado, efeito de retardação sobre a energia de dispersão reduz a energia intermolecular abaixo daquele dado pelo nosso tratamento que negligencia esta defasagem de tempo. Afortunadamente, entretanto, o efeito de retardação torna-se significativo somente para separações intermoleculares da ordem de 30 nm, que é cerca de 100 diâmetros moleculares. A esta separação as forças intermoleculares são muito pequenas para influenciar qualquer uma das propriedades discutidas nessa tese. Entretanto, efeitos de retardação são importantes no tratamento de interações intermoleculares entre corpos macroscópicos, entre superfícies, e para a interação de uma partícula simples com uma superfície sólida.

(c) *Extensões.* Na seção precedente nós consideramos somente a interação entre pares de moléculas. Entretanto, vale a pena mencionar que a energia de interação total de um grupo com mais de duas moléculas não é igual à soma de todas estas energias de interação de pares. No caso da energia de dispersão de longo alcance é possível avaliar a contribuição

não aditiva para a interação de três átomos e mostrar que ela é frequentemente significativa.

A energia de dispersão de três átomos a, b e c pode, de fato, ser escrita como

$$U_{disp}^{abc}(r_{ab}, r_{ac}, r_{bc}) = \frac{C_6^{ab}}{r_{ab}^6} + \frac{C_6^{bc}}{r_{bc}^6} + \frac{C_6^{ac}}{r_{ac}^6} + \frac{\nu_{abc} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{ab} r_{bc} r_{ac})^3}$$

onde somente a interação dipolo-dipolo foi incluída. Aqui, r_{ab} , r_{bc} , r_{ac} representam as distâncias entre os átomos, enquanto θ_a , θ_b , e θ_c são os ângulos internos do triângulo formado por eles. Os primeiros três termos nesta energia correspondem à adição da energia intermolecular de pares da molécula.

1.5 Energia de Curto Alcance

O tratamento teórico das forças repulsivas de curto alcance tem mostrado muito mais dificuldades que as análises das forças de longo alcance. A origem física destas forças descritas na seção 1.2.1 mostra porque isto é assim. Para forças de curto alcance interessa-nos a situação quando as nuvens eletrônicas de duas moléculas se sobrepõem. A força repulsiva entre as moléculas surge parcialmente a partir da incompleta proteção da repulsão eletrostática dos núcleos e parcialmente da repulsão entre os elétrons das moléculas. Então, por um lado, a perturbação na distribuição de elétrons da molécula separada é maior e, por outro lado, a expansão multipolar utilizada para as forças de longo alcance não é mais válida. Por estas duas razões um estado inicial não perturbado construído a partir das moléculas completamente separadas não é satisfatório para o tratamento destas forças. Como consequência uma variedade de procedimentos foram desenvolvidos na tentativa de avaliar estas forças de curto alcance. Até o momento nenhum método tem demonstrado sucesso completo, ou seja, nosso tratamento destas forças aqui deve ser bem menos ambicioso. Daremos aqui uma breve descrição de um método para avaliação das forças de curto alcance conhecido como *método de Heitler-London* ou ligação de valência (valence-bond).^[18] Este método, embora não seja o mais bem sucedido na prática, tem a vantagem de que as origens físicas das forças repulsivas tornam-se claras. Nós iremos empregar o método para discutir a interação de sistemas moleculares simples envolvendo a interação

de dois átomos de hidrogênio.

A figura 1.7 mostra os dois átomos de hidrogênio a uma separação r e define as coordenadas do sistema. Nós assumimos que, quando os dois átomos estão infinitamente separados, o elétron 1 está associado com o núcleo a .

Figura 1.7: A interação entre dois átomos de hidrogênio.

A hamiltoniana, H para o sistema pode ser escrita como

$$H = H_a + H_b + V_e$$

onde V_e é a energia eletrostática que surge a partir da interação dos dois átomos e é dada por

$$V_e = - \left\{ \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r} \right\} \quad (1.33)$$

e H_a e H_b são as hamiltonianas para os átomos isolados. Se a função de onda para o sistema interagente é Ψ então a energia deve ser dada por

$$\frac{\int \int \Psi^* H \Psi d\tau_1 d\tau_2}{\int \int \Psi^* \Psi d\tau_1 d\tau_2} = E_a + E_b + U \quad (1.34)$$

onde a integração é feita nas coordenadas espaciais de ambos os elétrons. Aqui E_a e E_b são as energias dos átomos isolados e U é a energia potencial intermolecular. Para os átomos

de hidrogênio em seus estados fundamentais as energias E_a e E_b são conhecidas, como são as correspondentes funções de onda que nós denotamos por $\phi_\mu(1)$ e $\phi_\nu(2)$. Então, a fim de avaliar a energia intermolecular, U , é necessário somente obter a função de onda Ψ e realizar a integração em (1.34). Infelizmente isso não é possível: resolver a equação de Schrödinger para nos fornecer a função de onda Ψ para o sistema. Consequentemente é necessário gerar convenientes funções de onda aproximadas.

Quando os dois átomos estão infinitamente separados uma função de onda Ψ conveniente pode ser $\Psi = \phi_\mu(1)\phi_\nu(2)$. Entretanto quando os átomos estão separados por uma distância finita r esta função é inadequada pois ela não fornece condições do elétron 1 ser associado ao núcleo b e o elétron 2 ser associado com o núcleo a . Além disso, esta função de onda não possui a correta simetria requerida pelo princípio de Pauli para a troca de elétrons. As duas funções de onda simples que possuem as características adequadas são

$$\Psi_+ = \phi_\mu(1)\phi_\nu(2) + \phi_\mu(2)\phi_\nu(1) \quad (1.35)$$

e

$$\Psi_- = \phi_\mu(1)\phi_\nu(2) - \phi_\mu(2)\phi_\nu(1) \quad (1.36)$$

A função de onda Ψ_+ é apropriada à situação onde os dois elétrons tem spins diferentes e Ψ_- é a função de onda para o caso onde os elétrons tem o mesmo spin. Deve-se notar que, por causa do spin do elétron, a função de onda Ψ_- é triplamente degenerada, ao passo que Ψ_+ é um singleto.

Nós usamos estas duas funções de onda como aproximações para a função de onda de dois átomos Ψ em (1.34) e obtemos para a energia potencial correspondente às duas funções de onda,

$$\begin{aligned} U_+ &= \frac{1}{r} + \frac{J' + K' - 2(J + SK)}{1 + S^2} \\ U_- &= \frac{1}{r} - \frac{J' - K' - 2(J - SK)}{1 + S^2} \end{aligned} \quad (1.37)$$

onde

$$\begin{aligned}
 S &= \int \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) d\tau_1 \\
 J &= \int \phi_\mu(1) \left(\frac{1}{r_{b1}} \right) \phi_\mu(1) d\tau_1 \\
 J' &= \int \int \phi_\mu^2(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_\nu^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 K &= \int \phi_\mu(1) \left(\frac{1}{r_{b1}} \right) \phi_\nu(1) d\tau_1 \\
 K' &= \int \int \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_\mu(2) \phi_\nu(1) d\tau_1 d\tau_2
 \end{aligned} \tag{1.38}$$

Todas essas integrais envolvem as funções de onda dos átomos de hidrogênio isolados, ou seja, todas podem ser calculadas. A integral S , integral de overlap, mede o grau de sobreposição das funções dos dois átomos. A integral J descreve a interação coulombiana entre o elétron 1 no orbital $\phi_\mu(1)$ com o núcleo b , enquanto J' descreve a interação coulombiana entre os dois elétrons. J e J' são conhecidas como integrais de Coulomb. As integrais K e K' são as assim chamadas integrais de troca (exchange). K representa a interação coulombiana entre o elétron 1 e o núcleo b envolvendo a função de onda de ambos os átomos e K' representa uma interação similar entre os dois elétrons. A existência destes dois termos levou ao nome *forças de exchange* para as interações de curto alcance. Este nome é um tanto ilusório já que ele dá a entender que a energia de curto alcance é devida a algum novo tipo de força. Deve-se enfatizar que as forças de curto alcance são ainda eletrostáticas em natureza, o que pode ser visto em termos do teorema de *Hellmann-Feynman*^[19]. Este estabelece que, se a equação de Schrödinger para dois átomos interagentes puder ser resolvida exatamente para fornecer uma função de onda para os elétrons, as forças no núcleo podem ser calculadas pela eletrostática clássica para a distribuição de carga resultante. As funções de onda Ψ_+ e Ψ_- aqui fornecem-nos as aproximações para as distribuições de carga para os átomos de hidrogênios interagentes, e suas formas são determinadas essencialmente pelos efeitos de exchange e de spin. As forças entre estes dois átomos, então, surgem a partir de interações coulombianas entre

estas duas distribuições de cargas. Os termos de “exchange” nas energias U_+ e U_- ainda representam energias eletrostáticas de interações. Dessa forma, é preferível usar o nome *forças de overlap* para as forças de curto alcance entre moléculas.

Nós podemos utilizar a mesma idéia para determinar a característica qualitativa das energias de interação U_+ e U_- . Quando a função de onda Ψ_+ é estimada isto corresponde a um acréscimo na densidade eletrônica entre os dois núcleos comparado com uma superposição direta. Nesta situação os dois prótons, carregados positivamente, são atraídos em direção à esta região carregada negativamente e por isso existe uma força atrativa líquida sobre eles, de acordo com a eletrostática clássica. Esta função de onda, portanto, corresponde a um orbital ligante para a molécula de hidrogênio. A função de onda Ψ_- , por outro lado, leva a um decréscimo na densidade eletrônica entre os dois núcleos. Então os dois núcleos são parcialmente protegidos um do outro, resultando disto uma repulsão eletrostática. A função de onda Ψ_- é, portanto, anti-ligante.

Já que as funções de onda $\phi_\mu(1)$ e $\phi_\nu(2)$ para átomos de hidrogênio isolados são conhecidas, as integrais (1.38) podem ser calculadas e as energias resultantes U_+ e U_- , confirmam a discussão qualitativa acima. A energia U_+ possui uma região atrativa de mínimo que corresponde à molécula de hidrogênio estável. A energia U_- , por outro lado, é sempre repulsiva e por causa da simetria de spin da função de onda é semelhante à energia de interação para átomos de camada fechada. A distâncias extremamente curtas a energia U_- varia com $1/r$ devido a repulsão internuclear; entretanto, a grandes distâncias, a energia decai com e^{-2r/a_0} , onde a_0 é o raio da primeira órbita de Bohr do átomo de hidrogênio. A forma exponencial final tem sido utilizada como uma representação analítica do comportamento das forças de curto alcance.

O método de *Heitler-London* tem sido extendido para interações de átomos contendo mais de um elétron. Entretanto, a técnica sofre um número de desvantagens que devem ser discutidas no capítulo 2. Vale a pena mencionar aqui que o método sempre prediz uma energia de dispersão zero, já que, na construção das funções de onda aproximadas $\Psi_\pm$, não são permitidos aos orbitais atômicos distorcerem, uma condição fundamental para

a energia de dispersão. Outros métodos para avaliar a energia de curto alcance foram também desenvolvidos. Alguns, tais como, a teoria de orbitais moleculares, se apresenta como a melhor maneira de construir a função de onda para o sistema de dois átomos, entretanto, outros utilizam métodos inteiramente diferentes.

O método de *Heitler-London* também serve para ilustrar a dificuldade de calcular forças intermoleculares a uma distância intermediária. Na discussão das interações de longo alcance nós não necessitamos incluir efeitos de exchange por causa do pequeno overlap das funções de onda, entretanto, nós temos visto que, tais efeitos são de grande importância a curtas distâncias. A separações intermediárias, no entanto, algum esforço deve ser feito para suprir este gap. Não existe nenhum procedimento geral satisfatório, e assim, frequentemente, o melhor que pode ser feito nesta região é adicionar a energia repulsiva de curto alcance à energia de longo alcance para se obter a função energia potencial intermolecular.

Capítulo 2

Cálculo Teórico das Forças Intermoleculares

2.1 Introdução

O objetivo final da teoria de forças intermoleculares é a obtenção da expressão do potencial que surge a partir da interação de duas moléculas quaisquer, varrendo todo o intervalo da separação molecular, em termos de constantes fundamentais, tais como a massa e a carga de um elétron e a constante de Planck. Por uma série de razões a obtenção completa deste potencial apresenta dificuldades quase insuperáveis, por esta razão métodos menos ambiciosos são adotados. O propósito deste capítulo é fornecer uma introdução à essas técnicas.

A discussão das origens das forças atrativas e repulsivas entre moléculas, contida no capítulo 1, mostra que as forças são de natureza eletromagnética. As forças de curto alcance tem suas origens no overlap das funções de onda moleculares individuais a pequenas separações e satisfazem à exigência de simetria do princípio de exclusão de Pauli. As forças de longo alcance, ou em outras palavras, que surgem a partir da interação entre os multipolos elétricos das distribuições de carga das duas moléculas, tem suas origens quando o overlap das funções de onda é pequeno ou desprezível. A diferente extensão do overlap da função de onda que ocorre nos dois extremos da separação molecular, e as diferentes origens dos dois tipos de forças exigem o desenvolvimento de técnicas diferentes

para a construção do potencial intermolecular nestas duas regiões.

Para grandes separações o problema de avaliação da energia de interação deve ser visto como uma perturbação na energia das duas moléculas isoladas, desde que o overlap de suas funções de onda seja pequeno. Já para pequenas separações o sistema mais óbvio para se usar como uma base para a perturbação é aquele onde as duas moléculas tornam-se essencialmente uma. Entre estes dois extremos existe uma região de separação intermediária onde nenhuma das duas aproximações anteriores constituem uma base natural para a teoria de perturbação. Por esta razão, esta região é extremamente difícil de investigar e diferentes métodos vem sendo empregados.

Dentro destes três intervalos da separação intermolecular podemos discernir mais subdivisões dos métodos utilizados para avaliar o potencial intermolecular. O primeiro método, e a meu ver, o mais fundamental, permanece sendo a avaliação *ab initio* do potencial em termos de constantes fundamentais com a adição de uma descrição mecânica quântica da verdadeira situação física. O segundo método trata da mesma situação física, mas tenta expressar o potencial intermolecular em termos de propriedades microscópicas das moléculas acessíveis experimentalmente, e é conhecido como método semiempírico. Finalmente, em alguns casos, torna-se necessário recorrer à cálculos de um modelo aproximado da verdadeira situação física de forma a tornar o problema tratável. Neste capítulo iremos descrever um pouco destes métodos, mesmo porque, cada um contribui em alguma parte na avaliação das forças intermoleculares. Em particular, os modelos fornecem um meio conveniente de discutir as origens físicas e o comportamento qualitativo das forças intermoleculares.

Durante nossa discussão da avaliação teórica das forças intermoleculares nós iremos pressupor a validade da separação de *Born-Oppenheimer* mencionada no capítulo anterior. Ou seja, nós iremos calcular a energia potencial de interação de duas moléculas estacionárias para posições fixas de seus núcleos (desta forma, permanecem fixas tanto posição, como orientação, das moléculas) para uma série de separações de seus centros de massa. Estamos então assumindo que a função energia potencial intermolecular de

pares, gerada desta maneira, é única e permanece a mesma para os casos nos quais as duas moléculas se aproximam, com a mesma orientação fixa, mas com uma velocidade não nula. Já que a velocidade de aproximação dos átomos neste processo é pequena comparada com a velocidade da variação da distribuição de carga eletrônica, a aproximação permanece válida. A vantagem da separação de *Born-Oppenheimer*, em termos mecânico-quânticos, como é sabido, nos permite exatamente isto, separar os termos da energia cinética nuclear da hamiltoniana total do sistema e obter uma equação para a função de onda do movimento eletrônico para um arranjo fixo dos núcleos.

Além disso, nós iremos tratar aqui de interações entre duas espécies neutras em seus estados eletrônicos fundamentais. Entretanto, a interação de moléculas polares e apolares e a interação simultânea de três moléculas também deve ser tratado. No caso de interação de moléculas poliatômicas, o movimento nuclear, distinto do movimento eletrônico pela separação de *Born-Oppenheimer*, pode ser subdividido em vibracional, rotacional ou translacional. Como resultado de tais separações é possível avaliar a função energia potencial entre duas moléculas para cada um de seus estados quânticos vibracionais e para qualquer orientação relativa como uma função da separação molecular. Isto nos conduz a uma família de potenciais dependentes do estado vibracional e orientacional, bem como da separação.

2.2 Forças de Longo Alcance

No capítulo 1 mostramos que todas as forças intermoleculares são de origem eletromagnéticas e que, em particular, a interação de duas moléculas a longa distância, quando não existe overlap das nuvens eletrônicas pode se escrita como

$$U(\mathbf{r}, \omega) = U_{ele}(\mathbf{r}, \omega) + U_{ind}(\mathbf{r}, \omega) + U_{dis}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.1)$$

Aqui $\mathbf{r}$ representa a separação dos centros de massa de duas distribuições de carga que formam as duas moléculas e ω diz respeito a uma particular orientação relativa das duas moléculas no espaço. $U_{ele}(\mathbf{r}, \omega)$ representa a contribuição à energia de interação

proveniente dos multipolos elétricos permanentes das moléculas, $U_{ind}(\mathbf{r}, \omega)$ representa a contribuição dos multipolos induzidos em uma molécula pelos multipolos permanentes da outra, e $U_{dis}(\mathbf{r}, \omega)$ a energia de dispersão.

Como mencionamos anteriormente no capítulo 1 a energia eletrostática é de primeira ordem, no sentido que ela surge sem nenhuma distorção de qualquer uma das nuvens eletrônicas das moléculas; as outras duas contribuições são de segunda ordem, pois elas surgem justamente dessas tais distorções.

A maior contribuição para a energia de longo alcance, usualmente, provem da energia de dispersão (segunda ordem). Para a interação entre moléculas que não possuem multipolos elétricos permanentes ela é a única contribuição. Então, a avaliação da energia de dispersão é a parte mais importante da teoria. Entretanto, a origem eletrostática da energia de dispersão segue, naturalmente, a partir de uma discussão das duas outras contribuições para a energia de longo alcance, que estão presentes em todas as interações envolvendo moléculas polares.

2.2.1 Energia Eletrostática

O conceito de momentos de multipolo de uma distribuição de carga elétrica, foi introduzido no capítulo 1. Iniciaremos nossa discussão da energia de interação eletrostática com uma definição mais completa destes. Dado um conjunto de cargas Q_i , localizado a uma distância $\mathbf{r}_i$, com respeito a uma origem arbitrária, o momento zero da distribuição de carga é, meramente, a carga total do sistema

$$Q = \sum_i Q_i \quad (2.2)$$

O primeiro momento do conjunto de cargas é chamado de momento de dipolo (ou simplesmente, dipolo) e é definido como

$$\mu = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \quad (2.3)$$

que é um vetor.

Uma definição análoga do segundo momento da distribuição de carga deve ser

$$\Theta^* = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \quad (2.4)$$

que é um tensor com nove componentes. No entanto, é mais conveniente trabalharmos com um tensor de traço nulo levemente diferente Θ , que é chamado de tensor momento de quadrupolo (ou simplesmente, quadrupolo), cujos elementos são definidos pela relação

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i Q_i \{ 3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta} \} \quad (2.5)$$

Aqui, $r_{i\alpha}$ é o componente x , y ou z do vetor $\mathbf{r}_i$, que define a posição da carga Q_i , como α assume os valores 1, 2 ou 3, e $\delta_{\alpha\beta}$ é o delta de Kronecker ($\delta_{\alpha\beta} = 1$ se $\alpha = \beta$, $\delta_{\alpha\beta} = 0$ se $\alpha \neq \beta$). A definição tornar-se-á mais clara se escrevermos dois elementos como exemplos

$$\begin{aligned} \Theta_{xx} &= \Theta_{11} = \frac{1}{2} \sum_i Q_i (2x_i^2 - y_i^2 - z_i^2) \\ \Theta_{xy} &= \Theta_{12} = \frac{3}{2} \sum_i Q_i x_i y_i \end{aligned} \quad (2.6)$$

Se a distribuição de carga é linear e situa-se ao longo do eixo z , que também contém a origem 0 ($x_i = y_i = 0 \forall i$), então os elementos fora da diagonal de Θ são nulos e $\Theta_{xx} = -\frac{1}{2} \sum_i Q_i z_i^2 = \Theta_{yy} - \frac{1}{2} \Theta_{zz}$ (um resultado semelhante também é obtido para distribuições de carga que são cilindricamente simétricas em torno do eixo z)^[2,20]. Portanto, para tais distribuições de carga o tensor momento de quadrupolo pode ser especificado por uma quantidade escalar $\Theta = \Theta_{zz} = \sum Q_i z_i^2$, que é o momento de quadrupolo introduzido no capítulo 1.

Momentos de multipolos de altas ordens, tais como, octopolo e hexadecapolo podem também ser definidos de uma maneira análoga e são, em alguns casos, significantes. Em geral, todos os momentos de multipolo, exceto o primeiro momento não nulo dependem da posição da origem do sistema de coordenadas. Por isso, é normal escolher a origem como sendo o centro de massa, ou o centro de carga; nós iremos adotar aqui a origem

formal. Então, qualquer molécula que possui um momento de multipolo permanente não nulo, acima do momento zero, é denominada uma molécula polar.

Figura 2.1: Uma distribuição linear de carga.

Nós agora consideraremos a interação de duas moléculas polares, representadas pelas distribuições de cargas. Iniciaremos recordando, a partir do capítulo 1, o potencial eletrostático devido a uma distribuição de carga linear, conforme mostra a figura 2.1., no ponto P.

$$\Phi = \left\{ \frac{Q}{r} + \frac{\mu \cos \theta}{r^2} + \frac{\Theta (3 \cos^2 \theta - 1)}{2 r^3} + \dots \right\} \quad (2.7)$$

onde Q , μ , e Θ são a carga total, os momentos de dipolo e quadrupolo, respectivamente, definidos com respeito ao centro de massa 0. Como mencionado anteriormente, esta expansão só é válida quando r é maior que as dimensões da distribuição de carga. Como aqui nós estamos interessados somente na energia de longo alcance, esta restrição não é importante.

Agora colocaremos uma distribuição de carga similar, $Q'_1 Q'_2$, com seu centro de massa situando-se no ponto P, como mostrado na figura 2.2. O símbolo r , agora, diz respeito à separação dos centros de massa das duas distribuições. A primeira distribuição de carga $Q_1 Q_2$ faz um ângulo θ_1 com OP , enquanto a segunda distribuição faz um ângulo θ_2 com

a mesma linha. O ângulo ϕ representa a torção relativa das duas distribuições em torno da linha que as une.

Figura 2.2: (a) Geometria de duas interações de distribuições lineares de cargas. (b) Vista ao longo do eixo OP .

O potencial eletrostático da interação das duas distribuições pode ser escrito como

$$U_{ele} = Q'_1 \Phi(\mathbf{r}'_1) + Q'_2 \Phi(\mathbf{r}'_2)$$

onde $\Phi(\mathbf{r}'_1)$, $\Phi(\mathbf{r}'_2)$ são os potenciais eletrostáticos devidos à primeira distribuição de carga Q_1Q_2 sobre as cargas Q'_1 e Q'_2 , respectivamente.

Realizando alguns cálculos trigonométricos encontra-se que a posição de Q'_2 com respeito à origem O é definida pela distância

$$r'_2 = r \left\{ 1 + \frac{z'^2_2}{r^2} + \frac{2z'_2}{r} \cos \theta_2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

e o ângulo entre Q_1Q_2 e r'_2 ,

$$\theta'_1 = \theta_1 - \Delta\theta_2$$

onde

$$\Delta\theta_2 = \frac{z'_2 \text{sen}\theta_2 \cos\phi}{r}$$

Então, utilizando (2.7), podemos escrever $\Phi(r'_2)$ como

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}'_2) = & \left\{ \frac{Q}{r} \left[1 + \frac{z_2'^2}{r^2} + \frac{2z_2' \cos\theta_2}{r} \right]^{-\frac{1}{2}} + \frac{\mu}{r^2} [\cos\theta_1 \cos\Delta\theta_2 + \text{sen}\theta_1 \text{sen}\Delta\theta_2] \right. \\ & \left. \left[1 + \frac{z_2'^2}{r^2} + \frac{2z_2' \cos\theta_2}{r} \right]^{-1} + \dots \right\} \quad (2.8) \end{aligned}$$

Uma expressão semelhante também pode ser escrita para $\Phi(\mathbf{r}'_1)$. Já que, para o problema de interesse, as dimensões da segunda distribuição de carga são pequenas comparadas à r (interação de longo alcance), $\Phi(\mathbf{r}'_2)$ e $\Phi(\mathbf{r}'_1)$ podem ser expandidos pelo teorema binomial em potências de (z'_2/r) , e a função trigonométrica de $\Delta\theta_2$ expandida em uma apropriada série de potências. Quando estas expansões são realizadas e os termos de iguais potências de $(1/r)$ igualados, nós obtemos para a energia eletrostática

$$\begin{aligned} U_{ele} = & \frac{Q'Q}{r} + \frac{1}{r^2} \{Q'\mu \cos\theta_1 - Q\mu' \cos\theta_2\} \\ & - \frac{\mu\mu'}{r^3} \{2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\phi\} \\ & + \frac{1}{2r^3} \{Q\Theta'(3 \cos^2\theta_2 - 1) + Q'\Theta(3 \cos^2\theta_1 - 1)\} + \dots \end{aligned} \quad (2.9)$$

Aqui nós escrevemos $Q' = Q'_1 + Q'_2$ para a carga total da segunda distribuição, $\mu' = Q'_2 z'_2 - Q'_1 z'_1$ para o seu momento de dipolo, e $\Theta' = Q'_2 z_2'^2 + Q'_1 z_1'^2$ para o momento de quadrupolo. Para a interação de espécies neutras $Q = Q' = 0$, o principal termo na energia eletrostática provem da interação dipolo-dipolo, e para qualquer orientação fixa,

esta energia é proporcional à $\mu\mu'/r^3$. Este resultado é uma generalização daquele obtido no capítulo 1. O coeficiente de dependência angular da energia de interação dipolo-dipolo

$$\zeta(\theta_1, \theta_2, \phi) = (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi) \quad (2.10)$$

para $\theta_1 = 0, \phi = 0$ varia de +2 a zero a -2 quando um dipolo é rotacionado com relação ao outro. A interação pode, desta forma, ser repulsiva ou atrativa, dependendo da orientação relativa.

A energia de interação dipolo-dipolo fornece um exemplo de uma família de funções de energia potencial que dependem da orientação relativa das duas moléculas. Se as duas moléculas são livres para rotacionar, como elas o são em um gás diluído, por exemplo, então frequentemente a energia média da interação calculada sobre todas as orientações possíveis é que é significativa.

Se todas as orientações relativas forem igualmente prováveis, a energia média, $\bar{U}$, deve ser nula. Mas para moléculas livres para rotacionar a probabilidade de observar uma dada orientação relativa é determinada pelo fator de Boltzmann, $\exp(-U(\omega_1, \omega_2)/KT)$, onde ω_1 e ω_2 representam as orientações das moléculas 1 e 2. A energia média obtida pela estatística de Boltzmann pode ser escrita como

$$\langle U_{ele} \rangle = \frac{\int \int U(\omega_1, \omega_2) e^{\frac{-U(\omega_1, \omega_2)}{KT}} d\omega_1 d\omega_2}{\int \int e^{\frac{-U(\omega_1, \omega_2)}{KT}} d\omega_1 d\omega_2} \quad (2.11)$$

(onde o elemento diferencial $d\omega_1 = \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi$ para um sistema de coordenadas polares tem como origem o centro de massa do dipolo).

A temperaturas suficientemente altas, onde $U(\omega_1, \omega_2) \ll KT$, podemos expandir a exponencial e integrar termo a termo, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle U_{ele} \rangle &= \frac{\int \int [U(\omega_1, \omega_2) - U^2(\omega_1, \omega_2)/KT \dots] d\omega_1 d\omega_2}{\int \int [1 - U(\omega_1, \omega_2)/KT \dots] d\omega_1 d\omega_2}, \\ &= (\bar{U} - \bar{U}^2/KT + \dots)(1 + \bar{U}/KT + \dots), \end{aligned}$$

onde

$$\overline{U^n} = \int \int U^n(\omega_1, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2.$$

Já que, por integração direta entre multipolos permanentes $\overline{U} = 0$, como pode ser visto acima, o principal termo na expansão é

$$\langle U_{ele} \rangle = -\overline{U^2}/KT$$

e podemos ver que esta média sempre conduz a uma energia eletrostática líquida atrativa, que é inversamente proporcional à temperatura, e tem uma dependência com a separação igual ao quadrado daquela que possuem orientações fixas. Para a interação dipolo-dipolo, o resultado da integral sobre todas as orientações para $\overline{U^2}$ conduz ao seguinte resultado

$$\langle U_{ele} \rangle_{\mu\mu'} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^2 \mu'^2}{r^6 KT} \quad (2.12)$$

e a energia vai com r^{-6} , diferentemente de r^{-3} , como é o caso para dipolos fixos.

Os termos de altas ordens na expansão (2.9) para a interação de duas moléculas lineares neutras, os termos dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo são, geralmente, os mais importantes. Para uma orientação relativa fixa estas duas contribuições tem a forma

$$U_{\mu\Theta} = \frac{3}{2r^4} \{ \mu\Theta' [\cos\theta_1(3\cos^2\theta_2 - 1) - 2\text{sen}\theta_1\text{sen}\theta_2 \cos\theta_2 \cos\phi] - \mu'\Theta [\cos\theta_2(3\cos^2\theta_1 - 1) - 2\text{sen}\theta_1\text{sen}\theta_2 \cos\theta_1 \cos\phi] \} \quad (2.13)$$

e

$$U_{\Theta\Theta'} = \frac{3\Theta\Theta'}{4r^5} \{ 1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 + 17\cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 + 2\text{sen}^2\theta_1 \text{sen}^2\theta_2 \cos^2\phi - 16\text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\phi \} \quad (2.14)$$

Para moléculas que se comportam como rotores livres nós podemos, novamente, realizar uma média orientacional de uma forma análoga àquela feita em (2.11) e, obtemos dessa forma, a temperaturas suficientemente altas

$$\langle U_{ele} \rangle_{\mu\Theta} = -\frac{1}{r^8 KT} \{ \mu^2 \Theta'^2 + \mu'^2 \Theta^2 \} + \dots \quad (2.15)$$

$$\langle U_{ele} \rangle_{\Theta\Theta'} = -\frac{14}{5} \frac{\Theta^2 \Theta'^2}{r^{10} KT} + \dots \quad (2.16)$$

Dessa forma, todos os termos principais da energia eletrostática orientacional média, para moléculas neutras, são atrativos

2.2.2 Energia de Indução

Nós dissemos no capítulo 1 que quando uma molécula é colocada em um campo elétrico estático ϵ , multipolos elétricos devem nela ser induzidos devido à distorção de sua distribuição de carga. Em um caso simples, que, aliás, é o único que iremos considerar em detalhe, somente o momento de dipolo é induzido e é proporcional ao campo e paralelo a ele, isto é,

$$\mu_{ind} = \alpha(0)\epsilon \quad (2.17)$$

A quantidade escalar $\alpha(0)$ definida por esta equação é a polarizabilidade estática da molécula, que, estamos presumindo, seja isotrópica. A energia de um dipolo μ em um campo elétrico ϵ é

$$U = - \int_0^\epsilon \mu \cdot d\epsilon$$

Portanto, a energia do dipolo induzido em uma molécula, com uma polarizabilidade isotrópica, por um campo ϵ é

$$U_{ind} = - \int_0^\epsilon \alpha(0) \epsilon d\epsilon \quad (2.18)$$

$$= -\frac{1}{2}\alpha(0)\epsilon^2$$

Pudemos, então, constatar que uma molécula que possui momento de multipolo permanente não nulo dá origem a um potencial Φ da forma indicada em (2.7) e, conseqüentemente, a um campo elétrico (veja 1.2.2) $\epsilon = -\partial\Phi/\partial\mathbf{r}$. Este campo elétrico pode, por sua vez, induzir um momento em uma segunda molécula situada próxima, quer esta segunda molécula seja polar ou não. Relembrando a figura 2.2 consideremos a energia de indução entre as duas moléculas ali mostradas e representadas por duas distribuições lineares de carga.

A magnitude do campo elétrico em P devido à molécula com origem em O é

$$\epsilon = \left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial\theta} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

ou

$$\epsilon = \left\{ \frac{Q^2}{r^4} + \frac{4\mu Q \cos\theta_1}{r^5} + \frac{\mu^2}{r^6} (3 \cos^2\theta_1 + 1) + \dots \right\}^{\frac{1}{2}}$$

A energia da segunda molécula proveniente dos momentos elétricos nela induzidos por este campo é

$$U_{ind} = -\frac{1}{2}\alpha'(0) \left\{ \frac{Q^2}{r^4} + \frac{4\mu Q \cos\theta_1}{r^5} + \frac{\mu^2}{r^6} (3 \cos^2\theta_1 + 1) + \dots \right\}$$

onde $\alpha'(0)$ é a polarizabilidade da segunda molécula.

É óbvio que, simultaneamente a segunda molécula induz um momento de dipolo na primeira que conduz a uma contribuição similar para a energia de indução. Portanto, a energia de indução total para as duas moléculas com a geometria da figura 2.2 é

$$\begin{aligned} U_{ind} = & -\frac{1}{2} \frac{(Q^2\alpha'(0) + Q'^2\alpha(0))}{r^4} \\ & - \frac{2(\mu Q\alpha'(0) \cos\theta_1 + \mu' Q'\alpha(0) \cos\theta_2)}{r^5} \\ & - \frac{\{\mu^2\alpha'(0) (3 \cos^2\theta_1 + 1) + \mu'^2\alpha(0) (3 \cos^2\theta_2 + 1)\}}{2r^6} \\ & - \dots \end{aligned} \tag{2.19}$$

Para moléculas neutras o principal termo na energia de indução é o termo final de (2.19), proveniente da interação dipolo induzido — dipolo permanente. A energia é atrativa para todas as configurações das moléculas e para uma orientação fixa ela é inversamente proporcional à sexta potência da separação molecular. Se as moléculas são livres para rotacionar, então precisamos calcular a energia média de interação dipolo induzido — dipolo sobre todas as orientações, utilizando (2.11), com isso obtemos para o termo principal, a altas temperaturas

$$\langle U_{ind} \rangle_{\mu\mu} = -\frac{1}{r^6} \{ \mu^2 \alpha'(0) + \mu'^2 \alpha(0) \} \quad (2.20)$$

Se, porventura, as duas moléculas interagentes forem idênticas, então, esta expressão se reduz a

$$\langle U_{ind} \rangle_{\mu\mu} = -\frac{2\alpha(0)\mu^2}{r^6} \quad (2.21)$$

Contrariamente ao principal termo da energia eletrostática, este termo principal da indução, não depende da temperatura.

Por outro lado, podemos notar que para a interação entre uma molécula apolar e uma molécula polar neutra existe uma energia de indução cujo termo principal correspondente, sobre todas as orientações é

$$\langle U_{ind} \rangle_{\mu} = -\frac{\mu^2 \alpha'(0)}{r^6}$$

Aqui μ é o momento de dipolo para a molécula polar e $\alpha'(0)$ é a polarizabilidade estática da molécula apolar.

Os termos subsequentes na energia de indução médio-orientacional, para moléculas neutras idênticas, que surgem dos termos maiores na expansão (2.19) correspondentes às interações quadrupolo — dipolo induzido, e no limite de altas temperaturas é

$$\langle U_{ind} \rangle_{\Theta\mu} = -\frac{12\alpha(0)\Theta^2}{r^8} \quad (2.22)$$

Nossa discussão da energia de indução, com certeza, tem sido bastante simplificada. Em geral a polarizabilidade estática de uma molécula não é isotrópica e deve ser representada por um tensor de segunda ordem α . Os elementos deste tensor relacionam a componente do momento de dipolo induzido em uma direção devido à componente do campo atuando em outra direção. Por outro lado, se a polarizabilidade é isotrópica, como para o caso de uma molécula simetricamente esférica, não linearidades entre o momento de dipolo induzido e o campo aplicado devem ocorrer. Outrossim devemos, então, escrever

$$\mu_{ind} = \alpha \epsilon + \frac{1}{6} \gamma \epsilon^3 + \dots$$

O coeficiente γ é denominado de segunda hiperpolarizabilidade e no caso geral ele é um tensor. Finalmente, o campo elétrico e seus gradientes podem induzir momentos de multipolo na molécula. Por exemplo, para uma molécula simetricamente esférica, podemos escrever

$$\Theta_{ind} = \frac{1}{2} C \epsilon^2 + \dots$$

onde C é a polarizabilidade quadrupolar. Cada um destes fatores pode contribuir para a energia de indução entre duas moléculas. Entretanto, para os sistemas que iremos estudar, estes aspectos não são muito significantes e, tratamentos mais completos podem ser encontrados na literatura^[20].

Duas formas normalmente são adotadas para a avaliação numérica das contribuições, tanto eletrostática quanto de indução, para a energia intermolecular. Na primeira delas os momentos de multipolo e as polarizabilidades são obtidas experimentalmente; na segunda elas são obtidas através de um cálculo quântico. Se o primeiro método é adotado o cálculo da contribuição à energia é semiempírico, no sentido definido anteriormente, enquanto o outro método constitui uma avaliação *ab initio* da energia.

Medidas acuradas dos momentos de dipolo e polarizabilidades de algumas moléculas já são disponíveis há bastante tempo^[16]. A determinação foi realizada com uma variedade de técnicas, usualmente envolvendo medidas de constante dielétrica. Medidas mais recentes

da cisão do efeito Stark no espectro rotacional de moléculas isotopicamente substituídas são empregados para determinar a direção do momento de dipolo com respeito ao eixo molecular.^[21] Momentos de multipolo de altas ordens, tais como, octupolo, hexadecapolo são derivados de dados do espectro infravermelho de colisões induzidas de moléculas, tais como o metano, por exemplo.^[22,23] Para moléculas com polarizabilidades anisotrópicas, informações acerca da anisotropia são obtidos a partir de estudos da despolarização da luz espalhada por gases.^[24] As hiperpolarizabilidades de moléculas podem ser determinadas fazendo uso da anisotropia do índice de refração produzido em um gás pela aplicação de campos elétricos (o efeito Kerr^[25]) e, finalmente, os momentos de quadrupolos são determinados por medidas da anisotropia do índice de refração de um gás em um gradiente de campo elétrico.

A quantidade de informações experimentais faz com que a avaliação semiempírica dos principais termos na energia de interação de longo alcance provenientes de multipolos permanentes seja o mais atrativo e acurado caminho para sua obtenção. Entretanto, alguns trabalhos^[26] indicam que, para termos de altas ordens na energia de interação de moléculas, cálculos quânticos dos momentos de multipolo permanentes e polarizabilidades devem ser mais acurados.

2.2.3 Energia de Dispersão

A última contribuição para o potencial intermolecular de longo alcance, a energia de dispersão, é a única que está presente em todas as interações intermoleculares e é a única contribuição para a energia de longo alcance no caso da interação de duas espécies apolares neutras. Como mostramos no primeiro capítulo, até mesmo para moléculas polares, em sua maioria, a energia de dispersão é a contribuição dominante. Também vimos no capítulo 1 que, embora a energia de dispersão, resulte de interações eletromagnéticas, ela não pode ser analisada por meio da mecânica clássica, pois, sua origem é inteiramente quântica. Por esta razão uma avaliação rigorosa da energia de dispersão é mais complicada do que as avaliações das outras contribuições à energia de longo alcance. Desta

forma, começaremos nossa discussão da energia de dispersão com um tratamento de um modelo simplificado para a interação; o modelo de Drude.

(a) *O modelo do Oscilador.* No primeiro capítulo identificamos a fonte da energia de dispersão como sendo a interação entre o momento de dipolo instantâneo de uma molécula com o consequente momento de dipolo induzido na outra molécula, para um caso de interação de pares. Como veremos posteriormente, o momento de dipolo induzido em uma molécula depende de sua polarizabilidade, então, primeiramente utilizaremos o modelo simples de Drude para obtermos uma expressão para esta quantidade. Drude originalmente considerou que uma molécula pode ser representada por uma série de cargas pontuais oscilantes de uma maneira harmônica em torno de suas posições de equilíbrio, e, em todas as três direções espaciais. Aqui, simplificaremos este modelo e assumiremos que a molécula consiste de uma partícula simples carregada negativamente ($-Q$) e uma partícula carregada de sinal contrário. Assumiremos que a carga negativa do par move-se de forma oscilatória em torno da carga positiva, de tal forma que, seu movimento possa ser resolvido como um oscilador harmônico simples ao longo dos três eixos de coordenadas cartesianos, todos com a mesma frequência. É bom que se diga, embora seja um modelo bastante simplificado, ele possui a característica essencial que impomos para nossa molécula, que é ter um momento de dipolo médio nulo, mas em compensação, um momento de dipolo instantâneo diferente de zero, dado por

$$\boldsymbol{\mu} = Q\delta\mathbf{r}(t)$$

onde $\delta\mathbf{r}$ representa o deslocamento vetorial da carga negativa a partir da positiva. A equação clássica de movimento da carga negativa para a molécula livre é

$$M\frac{d^2(\delta\mathbf{r})}{dt^2} + k\delta\mathbf{r} = 0$$

onde k é a constante de força do oscilador, e M é a massa da carga oscilante. A solução desta equação é

$$\delta\mathbf{r} = \delta\mathbf{r}_o \cos(\omega_o t)$$

onde ω_o é a frequência angular da oscilação, dada por $\omega_o = (k/M)^{\frac{1}{2}}$ e $\delta \mathbf{r}_o$ é a amplitude da oscilação. Se esta molécula é colocada em um campo elétrico uniforme oscilante de frequência ω , dada por $\epsilon = \epsilon_o \cos(\omega t)$, a equação de movimento torna-se

$$M \frac{d^2(\delta \mathbf{r})}{dt^2} + k(\delta \mathbf{r}) = -Q\epsilon_o \cos(\omega t)$$

cuja solução, para um dado estado, é

$$\delta \mathbf{r} = \frac{Q \epsilon_o \cos(\omega t)}{M (\omega_o^2 - \omega^2)}$$

Dessa forma, podemos dizer que existe um momento de dipolo oscilante induzido dado por

$$\mu_{ind} = \frac{Q^2 \epsilon_o \cos(\omega t)}{M (\omega_o^2 - \omega^2)}$$

Dissemos na seção anterior que o fator de proporcionalidade entre um momento de dipolo induzido e um campo estático era a polarizabilidade da molécula $\alpha(0)$, então podemos identificar uma polarizabilidade isotrópica com uma frequência dependente do tempo como

$$\frac{\mu_{ind}}{\epsilon} = \alpha(\omega) = \frac{Q^2}{M(\omega_o^2 - \omega^2)} \quad (2.23)$$

No caso de um campo estático, $\omega = 0$ e nós teremos

$$\alpha(0) = \frac{Q^2}{M\omega_o^2} \quad (2.24)$$

Esta equação final também nos habilita a expressar a constante de força do oscilador clássico em termos da polarizabilidade estática, ou seja

$$k = M\omega_o^2 = Q^2/\alpha(0) \quad (2.25)$$

Portanto, uma análise do modelo de Drude completo para uma molécula consistindo de várias cargas oscilantes Q_i , massa M_i e frequências ω_{io} levam ao resultado de que a polarizabilidade de uma molécula em um campo elétrico estático é

$$\alpha(0) = \sum_i \frac{Q_i^2}{M_i \omega_{io}^2} \quad (2.26)$$

e, para um campo de frequência ω , ela é

$$\alpha(\omega) = \sum_i \frac{Q_i^2/M_i}{(\omega_{io}^2 - \omega^2)} \quad (2.27)$$

As equações (2.26) e (2.27) podem ser escritas das formas

$$\alpha(0) = \sum_i \frac{f_i}{\omega_{io}^2} \quad (2.28)$$

e

$$\alpha(\omega) = \sum_i \frac{f_i}{\omega_{io}^2 - \omega^2} \quad (2.29)$$

onde

$$f_i = \frac{Q_i^2}{M_i} \quad (2.30)$$

A quantidade f_i é denominada de força do oscilador (*dipole oscillator strength*). Classicamente ela pode ser interpretada como o número efetivo de osciladores, no modelo de Drude, de uma molécula com uma frequência ω_{io} .

Sabemos que a teoria da interação da radiação eletromagnética com a matéria nos habilita a relacionar a polarizabilidade de uma molécula com o índice de refração n do material composto por estas mesmas moléculas.^[2] No caso de um gás diluído de moléculas de Drude, para o qual a densidade é pequena, nós podemos escrever^[15,27]

$$n^2 - 1 = \rho \sum_i \frac{f_i}{(\omega_{io}^2 - \omega^2)} \quad (2.31)$$

onde ρ é a densidade. A forma deste resultado é confirmada por um tratamento quântico da dispersão da radiação eletromagnética, e como iremos ver mais tarde, este resultado é de uma importância considerável no cálculo da energia de dispersão.

Podemos, agora, identificar a semelhança entre esta situação e aquela quando duas moléculas de Drude são colocadas próximas uma à outra. O momento de dipolo oscilante em cada molécula fornece o campo elétrico para induzir um momento de dipolo na outra molécula. Cada dipolo induzido, então, interage com o campo do dipolo indutor para produzir uma energia atrativa. Existe, dessa forma, uma conexão entre o mecanismo físico da dispersão da radiação eletromagnética e a contribuição à energia de interação de longo alcance de duas moléculas, por isso o nome energia de dispersão para esta contribuição.

Figura 2.3: Interação entre duas moléculas de Drude.

Consideremos agora a interação de duas moléculas idênticas, cada uma representada pelo modelo de Drude, descrito acima. Sejam a_1 , a_2 , a_3 os três eixos de coordenadas cartesianas do deslocamento da carga negativa a partir da carga positiva na molécula a . Da mesma forma b_1 , b_2 , b_3 representam quantidades similares para a molécula b . Esta disposição molecular é mostrada na figura 2.3, onde escolhemos os eixos a_3 e b_3 coincidindo com a linha que une os centros de massa das duas moléculas. Analisaremos a interação destas duas moléculas do ponto de vista da mecânica quântica, já que, como mostramos no primeiro capítulo, um tratamento clássico nos conduz a uma energia de interação nula entre estas moléculas em seus estados fundamentais.

Quando as duas moléculas estão infinitamente separadas a equação de onda para a carga oscilante da molécula a é

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \Psi_a}{\partial a_i^2} \frac{1}{M} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E_a - \frac{1}{2} k \sum_{i=1}^3 a_i^2 \right] \Psi_a = 0 \quad (2.32)$$

onde Ψ_a representa a função de onda para a molécula a e E_a , sua energia. Esta equação é a equação de onda para um oscilador harmônico tridimensional isotrópico para o qual os níveis de energia^[28] são dados por

$$E_a = \hbar \omega_o \left(n_a + \frac{3}{2} \right)$$

onde n_a é o número quântico total e ω_o é a frequência da oscilação. Quando as moléculas estão em seus estados fundamentais ($n_a = 0 = n_b$) a energia total do sistema é

$$E(\infty) = 3\hbar\omega_o \quad (2.33)$$

já que as moléculas são idênticas.

Quando as duas moléculas estão separadas por uma distância finita, r , existe uma interação eletrostática entre os dois dipolos instantâneos. Usando (2.9) e transformando o sistema de coordenadas cartesiano nesta análise, a energia potencial associada à esta interação é

$$\frac{Q^2}{r^3} (a_1 b_1 + a_2 b_2 - 2a_3 b_3)$$

Então a equação de onda para as cargas oscilantes de ambas as moléculas é

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial a_i^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial b_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} k \sum_{i=1}^3 (a_i^2 + b_i^2) - \frac{Q^2}{r^3} (a_1 b_1 + a_2 b_2 - 2a_3 b_3) \right] \Psi = 0 \quad (2.34)$$

onde Ψ é a função de onda para o sistema constituído pelas duas moléculas.

Fazendo a transformação

$$X_i = \frac{a_i + b_i}{\sqrt{2}} \quad Y_i = \frac{a_i - b_i}{\sqrt{2}} \quad (i = 1 \text{ a } 3)$$

Dessa forma (2.34) pode ser escrita como

$$\sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X_i^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y_i^2} \right) + \frac{2}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 (k'_i X_i^2 + k''_i Y_i^2) \right] \Psi = 0 \quad (2.35)$$

Esta é a equação de onda para seis osciladores harmônicos independentes nas coordenadas X_i e Y_i ($i = 1$ a 3) com frequências dadas por

$$\omega_1 = \omega_2 = (k'_1/M)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{k}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{Q^2}{r^3 k} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\omega_3 = (k'_3/M)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{k}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{2Q^2}{r^3 k} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\omega_4 = \omega_5 = (k''_1/M)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{k}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{Q^2}{r^3 k} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

e

$$\omega_6 = (k''_3/M)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{k}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{2Q^2}{r^3 k} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.36)$$

A energia total destes seis osciladores, em seus estados fundamentais, que é a energia total das moléculas interagentes é, dessa maneira

$$E(r) = \frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^6 \omega_i$$

A energia que surge da interação, denominada U_{dis} é, portanto

$$\begin{aligned}
U_{dis} &= E(r) - E(\infty) \\
&= \frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^6 (\omega_i - \omega_o)
\end{aligned} \tag{2.37}$$

a partir de (2.33).

Notamos que $(k/M)^{\frac{1}{2}} = \omega_o$ e que $k = Q^2/\alpha(0)$ a partir de (2.25). A equação (2.36) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned}
\omega_1 = \omega_2 = \omega_o \left\{ 1 + \frac{\alpha(0)}{r^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \\
\omega_3 = \omega_o \left\{ 1 + \frac{2\alpha(0)}{r^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \\
\omega_4 = \omega_5 = \omega_o \left\{ 1 - \frac{\alpha(0)}{r^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \\
\omega_6 = \omega_o \left\{ 1 - \frac{2\alpha(0)}{r^3} \right\}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Como estamos interessados somente na interação a longa distância $(\alpha(0)/r^3) \ll 1$, podemos, então, expandir cada uma destas expressões pelo teorema binomial. Inserindo o resultado na equação (2.37) nós obtemos para o termo principal da energia de dispersão

$$U_{dis} = C_6/r^6 \tag{2.39}$$

onde

$$C_6 = -\frac{3}{4} \hbar \omega_o \alpha^2(0) \tag{2.40}$$

C_6 pode ser escrito de uma forma alternativa fazendo uso da definição da força do oscilador clássico e da equação (2.28) como

$$C_6 = -\frac{3}{4}\hbar\frac{f_o^2}{\omega_o^3} \quad (2.41)$$

onde f_o é a força do oscilador para uma frequência simples ω_o .

O modelo do oscilador foi primeiro empregado por *London* em seus cálculos da energia de dispersão,^[14] e foi extendido para a interação de altos momentos de multipolo por Margenau^[29], Hornig e Hirschfelder^[30]. O resultado desta extensão é que a energia de dispersão pode ser escrita como

$$U_{dis} = C_6/r^6 + C_8/r^8 + C_{10}/r^{10} + \dots \quad (2.42)$$

onde todos os coeficientes C_6 , C_8 , C_{10} são negativos, isto é, as contribuições à energia são todas atrativas.

A primeira avaliação do coeficiente C_6 foi feita por *London*, utilizando a equação (2.40). Para o caso do oscilador com uma frequência simples, que nos baseamos para obter a equação (2.40), a correspondente expressão para o índice de refração de um gás diluído é

$$n^2 - 1 = \rho \frac{f_o}{(\omega_o^2 - \omega^2)} \quad (2.43)$$

de acordo com (2.31). *London* identificou a frequência simples ω_o com aquela correspondente à energia de ionização de uma molécula, E_I , ou seja, $\hbar\omega_o = E_I$. Ele encontrou que (2.43) descreve a dependência da frequência com o índice de refração de um gás bastante bem, desde que f_o seja uma constante disponível. Então, usando este valor para ω_o a equação (2.40) pode ser escrita como

$$C_6 = -\frac{3}{4}E_I\alpha^2(0) \quad (2.44)$$

Dessa forma C_6 pode ser avaliada a partir de quantidades inteiramente experimentais. O cálculo de *London* do coeficiente C_6 para o argônio, apesar de sua relativa simplicidade, concorda em cerca de 30 por cento com os valores mais recentes, cujos cálculos passamos a descrever.

(b) *Teoria de Perturbação.* Vamos novamente considerar a interação de dois átomos neutros, um denominado a , e o outro b , contendo n_a e n_b elétrons, respectivamente. Portanto, estes átomos constituem uma distribuição de carga (não necessariamente com simetria axial) para a qual nós podemos aplicar a generalização da discussão da seção 2.2.1, e assim, deduzir sua energia de interação eletrostática na forma de uma expansão. Pelas mesmas razões mencionadas lá, a validade da expansão é restrita à separações intermoleculares grandes. A energia eletrostática é

$$U_{ele} = \frac{1}{r^3} \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} (x_i x_j + y_i y_j - 2z_i z_j) + \frac{3}{2r^4} \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} \{ z_j r_i^2 - z_i r_j^2 + (z_i - z_j) (2x_i x_j + 2y_i y_j - 3z_i z_j) \} + \dots \quad (2.45)$$

Aqui, x_i , y_i e z_i são as coordenadas cartesianas do elétron i do átomo a com respeito ao centro de massa, ou carga; x_j , y_j e z_j representam quantidades similares para os elétrons do átomo b , r_i e r_j representam a distância radial dos elétrons a partir de seus respectivos núcleos. Aqui r representa a separação dos núcleos de a e b e é medido ao longo do eixo z dos dois sistemas de coordenadas.

Para obtermos o termo principal na energia de dispersão para os dois átomos nós consideraremos somente o primeiro termo na expansão da equação (2.45). Para avaliar este termo nós utilizamos a teoria de perturbação mecano-quântica. Expressamos a hamiltoniana, H , do sistema de dois átomos interagentes na forma

$$H = H_a(i) + H_b(j) + U_e = H_o + U_e$$

onde $H_a(i)$ é a hamiltoniana não perturbada para o movimento eletrônico do átomo a e $H_b(j)$ é a hamiltoniana não perturbada para o movimento eletrônico do átomo b . U_e é a pequena perturbação, dada por (2.45). Nós também iremos supor que os átomos a e b estão nos estados quânticos denotados por q e q' , respectivamente, que representam um conjunto de números quânticos. O estado q é um estado particular do conjunto completo

de estados, denominado por μ , para o átomo a que tem autofunções $\phi_\mu(i)$ e energias $E_{a\mu}$, a equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$H_a(i)\phi_\mu(i) = E_{a\mu}\phi_\mu(i)$$

Analogamente, denominando as autofunções para o átomo b por $\phi_\nu(j)$ e as correspondentes energias por $E_{b\nu}$ nós temos

$$H_b(j)\phi_\nu(j) = E_{b\nu}\phi_\nu(j)$$

Dessa forma, o conjunto completo de funções de onda para a hamiltoniana não perturbada do sistema de dois átomos, $H_a(i) + H_b(j)$, é $\phi_\mu(i)\phi_\nu(j)$ e o correspondente valor da energia é $E_{\mu\nu} = E_{a\mu} + E_{b\nu}$. Para o caso onde os dois átomos estão nos estados q e q' a energia do sistema não perturbado é, portanto,

$$E_{qq'} = E_{aq} + E_{bq'}$$

e a função de onda, que é a função de onda de ordem zero para a perturbação é

$$\psi_o = \psi_{qq'} = \phi_q(i)\phi_{q'}(j),$$

onde o subscrito o determina a combinação dos estados q e q' dos dois átomos.

Agora podemos escrever a função de onda para o sistema de dois átomos interagentes (perturbados), Ψ_o , como uma expansão em torno da função de onda de ordem zero e expandir a energia, E_o , de uma maneira análoga, isto é

$$\Psi_o = \psi_o + \Psi_o^{(1)} + \Psi_o^{(2)} + \dots$$

$$E_o = E_{qq'} + E_o^{(1)} + E_o^{(2)} + E_o^{(3)} + \dots \quad (2.46)$$

assegurando que Ψ_o e ψ_o sejam normalizadas à unidade para qualquer ordem da expansão p que nós requeiramos; adotando a notação de Dirac,

$$\sum_{k=0}^p \int \Psi_o^{(k)*} \Psi_o^{(p-k)} d\tau = \sum_{k=0}^p \langle \Psi_o^{(k)} | \Psi_o^{(p-k)} \rangle = \delta_{po}$$

Aqui $\Psi_o^{(0)} = \psi_o$, Ψ^* é o complexo conjugado de Ψ e $d\tau$ é um elemento de volume. Então, de acordo com a teoria de perturbação, os termos na expansão da energia (2.46) podem ser obtidos da solução do conjunto de equações diferenciais, que surgem a partir de aproximações sucessivas para a equação de onda de Schrödinger para o sistema,

$$(H_o - E_{qq'}) \psi_o = 0$$

$$(H_o - E_{qq'}) \Psi_o^{(1)} + (U_e - E_o^{(1)}) \psi_o = 0$$

$$(H_o - E_{qq'}) \Psi_o^{(2)} + (U_e - E_o^{(1)}) \Psi_o^{(1)} = E_o^{(2)} \psi_o$$

a partir das quais pode-se mostrar que

$$E_o^{(1)} = \langle \psi_o | U_e | \psi_o \rangle = \int \psi_o^* U_e \psi_o d\tau$$

$$E_o^{(2)} = \langle \psi_o | U_e | \Psi_o^{(1)} \rangle = \int \psi_o^* U_e \Psi_o^{(1)} d\tau$$

Estas equações mostram que a energia do sistema pode ser avaliada para uma ordem particular a partir da função de onda de uma ordem abaixo. Em geral, se a função de onda é conhecida até a k -ésima ordem, a energia pode ser calculada para uma ordem $2k+1$. Se a função de onda $\Psi^{(k)}$, para $k > 0$, forem expandidas em um conjunto completo de funções de onda não perturbadas $\psi_{\mu\nu}$ é possível mostrar que, por exemplo

$$E_o^{(1)} = \langle \phi_q(i) \phi_{q'}(j) | U_e | \phi_q(i) \phi_{q'}(j) \rangle \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned}
E_o^{(2)} &= - \sum_u' \sum_v' \frac{\langle \psi_{qq'} | U_e | \psi_{\mu\nu} \rangle \langle \psi_{\mu\nu} | U_e | \psi_{qq'} \rangle}{E_{\mu\nu} - E_{qq'}} \\
&= - \sum_u' \sum_v' \frac{|\langle \phi_q(i) \phi_{q'}(j) | U_e | \phi_\mu(i) \phi_\nu(j) \rangle|^2}{(E_{a\mu} - E_{aq})(E_{b\nu} - E_{bq'})}
\end{aligned} \tag{2.48}$$

onde a linha na soma significa uma soma sobre todos os estados discretos μ e ν concomitantemente com uma integral sobre os estados contínuos do sistema não perturbado, omitindo os estados com energia $E_{qq'} = E_{aq} + E_{bq'}$.

A energia potencial do sistema de dois átomos, a uma separação molecular especificada, que surge somente a partir de sua interação é a diferença entre a energia total do sistema naquela separação e a energia total a uma separação infinita, $E_{qq'}$. Então, o potencial molecular para a segunda ordem é

$$\begin{aligned}
U &= (E_{qq'} + E_o^{(1)} + E_o^{(2)}) - E_{qq'} \\
&= E_o^{(1)} + E_o^{(2)},
\end{aligned} \tag{2.49}$$

com $E_o^{(1)}$ e $E_o^{(2)}$ dados pela equação (2.47) e (2.48).

Nesta seção pretendemos avaliar a contribuição somente para a energia de dispersão, desta feita, nós supomos que os dois átomos possuem momentos de multipolos permanentes nulos, em qualquer ordem, neste caso $U_e(\mathbf{r}) = U_e(r)$, e as funções $\phi_q(i)$ e $\phi_{q'}(j)$ devem ser simetricamente esféricas. Como $E_o^{(1)}$ é simplesmente uma média de U_e tomada sobre a função de onda não perturbada, ela deve ser nula. Portanto, o termo principal no potencial intermolecular de longo alcance, que é a energia de dispersão, surge a partir da segunda ordem da energia de perturbação, $E_o^{(2)}$, assim sendo,

$$U'_{dis} = E_o^{(2)}$$

Inserindo a expansão (2.45) para U_e na equação (2.49), nós encontramos que, o primeiro termo na expressão para a energia de dispersão é

$$U'_{dis} = -\frac{1}{r^6} \sum_{\mu}^{\prime} \sum_{\nu}^{\prime} \frac{\left\{ \begin{array}{l} \langle \phi_q(i) | x_a | \phi_{\mu}(i) \rangle \langle \phi_{q'}(j) | x_b | \phi_{\nu}(j) \rangle \\ + \langle \phi_q(i) | y_a | \phi_{\mu}(i) \rangle \langle \phi_{q'}(j) | y_b | \phi_{\nu}(j) \rangle \\ - 2 \langle \phi_q(i) | z_a | \phi_{\mu}(i) \rangle \langle \phi_{q'}(j) | z_b | \phi_{\nu}(j) \rangle \end{array} \right\}^2}{(E_{a\mu} - E_{aq}) + (E_{b\nu} - E_{bq'})} \quad (2.50)$$

onde

$$x_a = \sum_{i=1}^{n_a} x_i, \quad y_a = \sum_{i=1}^{n_a} y_i, \quad z_a = \sum_{i=1}^{n_a} z_i,$$

com uma definição análoga para x_b , y_b e z_b . Podemos notar que, se q e q' representam os estados fundamentais dos átomos a e b , então o denominador de cada termo na equação (2.50) é, necessariamente, positivo, como o numerador o é. Portanto, para átomos em seus estados fundamentais a energia de dispersão é sempre atrativa, como, por exemplo, é o caso de dois átomos de gases inertes em seus estados fundamentais 1S_o . Entretanto, para átomos em estados excitados, o denominador de alguns termos no somatório indicado em (2.50) é negativo, fazendo com que a energia de dispersão não seja necessariamente atrativa. A interação de dois átomos de gases inertes em seus primeiro estados excitados, 3P_1 , é um exemplo disto.

Doravante, restringiremos nossa discussão à interações de átomos em seus estados fundamentais, que temos denotado pelo sub-índice o . A energia de dispersão para tais interações assume a forma

$$U'_{dis} = -\frac{1}{r^6} \sum_{\mu}^{\prime} \sum_{\nu}^{\prime} \frac{\left\{ \begin{array}{l} \langle \phi_o(i) | x_a | \phi_{\mu}(i) \rangle \langle \phi_o(j) | x_b | \phi_{\nu}(j) \rangle \\ + \langle \phi_o(i) | y_a | \phi_{\mu}(i) \rangle \langle \phi_o(j) | y_b | \phi_{\nu}(j) \rangle \\ - 2 \langle \phi_o(i) | z_a | \phi_{\mu}(i) \rangle \langle \phi_o(j) | z_b | \phi_{\nu}(j) \rangle \end{array} \right\}^2}{(E_{a\mu} - E_{ao}) + (E_{b\nu} - E_{bo})} \quad (2.51)$$

Os sub-índices o , μ e ν representam os estados quânticos para os átomos isolados. Em geral, estes estados devem ser caracterizados por um conjunto de números quânticos, incluindo um número quântico magnético, nos quais a energia é degenerada na ausência de qualquer campo externo. Utilizamos para os números quânticos magnéticos dos átomos a e b em seus estados fundamentais os valores m_o^a e m_o^b , respectivamente.

Os momentos angulares, correspondentes, são representados por l_o^a e l_o^b , onde 0 significa o conjunto inteiro de números quânticos para o estado fundamental, excluindo somente o número quântico magnético. Para os estados μ e ν dos átomos a e b , introduzimos o número quântico magnético m_μ^a e m_ν^b , e representamos os números quânticos restantes por k_μ^a e k_ν^b . Nós, então, calculamos a média da energia de dispersão sobre todos os números quânticos magnéticos do estado de dois átomos interagentes de acordo com a relação

$$U_{dis} = \left\{ (2l_o^a + 1) (2l_o^b + 1) \right\}^{-1} \sum_{m_o^a} \sum_{m_o^b} U'_{dis} \quad (2.52)$$

onde os fatores $(2l_o^a + 1)$ e $(2l_o^b + 1)$ surgem a partir da degenerescência associada com o momento angular magnético.

Podemos, dessa forma, definir uma 'força de oscilador' para a transição de dipolo do estado o para um estado μ , pela equação

$$f_{o\mu}^{(x)} = \frac{2}{3\hbar^2} |\langle \phi_o(i) | x_a | \phi_\mu(i) \rangle|^2 (E_{a\mu} - E_{ao})$$

e outras duas equações similares para $f_{o\mu}^{(y)}$ e $f_{o\mu}^{(z)}$ envolvendo y_a e z_a . Decompondo esta equação em termos dos números quânticos magnéticos, nós obtemos, por exemplo,

$$f_{om_o^a k_\mu^a m_\mu^a}^{(x)} = \frac{2}{3\hbar^2} \left| \langle \phi_{om_o^a}(i) | x_a | \phi_{k_\mu^a m_\mu^a}(i) \rangle \right|^2 (E_{ak_\mu^a} - E_{ao}).$$

Esta expressão pode, dessa forma, ser somada sobre todos os estágios finais degenerados m_μ^a , e, tomando a média sobre todos os estados iniciais m_o^a , obtem-se

$$f_{ok_\mu^a}^{(x)} = \frac{1}{(2l_o^a + 1)} \sum_{m_\mu^a} \sum_{m_o^a} f_{om_o^a k_\mu^a m_\mu^a}^{(x)}$$

com expressões semelhantes para $f_{ok_\mu^a}^{(y)}$ e $f_{ok_\mu^a}^{(z)}$.

Quando estas somas são realizadas, pode-se mostrar que

$$f_{ok_\mu^a}^{(x)} = f_{ok_\mu^a}^{(y)} = f_{ok_\mu^a}^{(z)} = \frac{f_{ok_\mu^a}}{3}$$

com

$$f_{ok_\mu^a} = \frac{2}{3\hbar^2} \left| \langle \phi_o(i) | \mathbf{r}_a | \phi_{k_\mu^a}(i) \rangle \right|^2 (E_{ak_\mu^a} - E_{ao}) \quad (2.53)$$

onde

$$\mathbf{r}_a = \sum_i \mathbf{r}_i$$

Se estes resultados, como também, a relação análoga para o átomo b , forem empregados na equação (2.52) para a U_{dis} , então nós obtemos

$$U_{dis} = \frac{C_6}{r^6} \quad (2.54)$$

onde

$$C_6 = \frac{3\hbar^4}{2} \sum_{k_\mu^a} \sum_{k_\nu^b} \frac{f_{ok_\mu^a} f_{ok_\nu^b}}{\{E_{ao} - E_{ak_\mu^a}\} \{E_{bo} - E_{bk_\nu^b}\} \{(E_{ao} - E_{ak_\mu^a}) + (E_{bo} - E_{bk_\nu^b})\}} \quad (2.55)$$

Por este tratamento rigoroso da teoria de perturbação mecano-quântica pode-se confirmar a dependência funcional da energia de dispersão com a separação intermolecular obtida com o modelo do oscilador ((2.39)-(2.41)), mas o coeficiente C_6 agora é definido de uma forma diferente.

Podemos notar também que outros termos na expressão para a energia de dispersão devem ser obtidos pelo uso de altos termos na expansão para U_e {(2.45) na equação (2.49)}. É claro que, a inclusão destes termos deve levar a uma série para a energia de dispersão U_{dis} da forma

$$U_{dis} = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots$$

Os coeficientes de altas ordens, C_8 , C_{10} , etc., entretanto, não podem ser expressos em termos de força de oscilador.

A avaliação do coeficiente C_6 , de acordo com a equação (2.55) requer muito mais informação que aquela para o modelo do oscilador. Em particular, este coeficiente requer

um conhecimento de todas as forças de oscilador para as transições do estado fundamental para os estados excitados e os correspondentes níveis de energias. A força do oscilador $f_{ok_\mu^a}$ descreve a intensidade de absorção da luz por um átomo a uma frequência ω_μ , dada por

$$\omega_\mu = E_{qk_\mu^a} - E_{ao}$$

Dessa forma, se o espectro de absorção inteiro do átomo for conhecido, experimentalmente ou teoricamente, em toda a região do visível, ultravioleta e raio X, então esta distribuição de valores f pode ser usada em conjunto com as medidas das frequências ω_μ para avaliar a constante C_6 . A avaliação teórica dos valores f (como pode ser visto a partir de sua definição) requer um conhecimento exato da função de onda para o átomo em seus estados fundamental e excitado. Funções de ondas exatas são conhecidas somente para o átomo de hidrogênio, portanto este caminho não é, geralmente, o melhor.

Determinações experimentais do espectro de fotoabsorção sobre todo o intervalo espectral também não estão disponíveis, embora a frequência das transições ω_μ sejam, usualmente, bem conhecidas. Por esta razão torna-se necessário adotar métodos menos diretos para a obtenção de C_6 . Na próxima seção descrevemos métodos que utilizam uma variedade de informações experimentais; subsequentemente alguns cálculos *ab initio* são discutidos.

(c) *Métodos semiempíricos de avaliação de C_6* . Embora o espectro de fotoabsorção completo de átomos não seja conhecido experimentalmente, vários fatores sobre a distribuição total de valores f são conhecidos.

(1) As forças de oscilador são positivas, como pode ser visto a partir de sua definição, então,

$$f_{ok_\mu^a} \geq 0$$

(2) Existe um 'gap' de energia entre o estado fundamental E_{ao} e o primeiro estado excitado E_{a1} . Transições de energia neste gap são proibidas.

$$f_{ok_\mu^a} = 0 \quad \text{para} \quad E_{ao} < E < E_{a1}$$

(3) Existem uma série de regras de soma que fornecem vínculos adicionais à distribuição da força de oscilador.

A primeira regra de soma, conhecida como a regra de soma de *Thomas-Reiche-Kuhn* relaciona a força de oscilador total ao número de elétrons n_a no átomo, isto é,

$$S(0) = n_a = \sum_{k_\mu^a=1}^{\infty} f_{ok_\mu^a}$$

Uma segunda regra de soma pode ser obtida no limite para baixas frequências da polarizabilidade de um átomo. De acordo com um tratamento quântico a polarizabilidade a uma frequência ω está relacionada à força de oscilador pela relação

$$\alpha(\omega) = \sum_{k_\mu^a=1}^{\infty} \frac{f_{ok_\mu^a}}{\omega_{k_\mu^a}^2 - \omega^2} \quad (2.56)$$

onde $\omega_{k_\mu^a}$ é a frequência correspondente à transição para o estado k_μ^a , a partir do estado fundamental

$$\hbar\omega_{k_\mu^a} = E_{ak_\mu^a} - E_{ao}$$

Podemos, então, dizer que a equação (2.56) é a versão quântica da equação (2.29) derivada baseando-se no modelo de oscilador. O limite de baixas frequências da polarizabilidade é, desta forma, dado por

$$\alpha(0) = S(-2) = \sum_{k_\mu^a=1}^{\infty} \omega_{k_\mu^a}^{-2} f_{ok_\mu^a}$$

Uma outra regra de soma que surge pode ser derivada da equação (2.56) com respeito a ω avaliada a uma frequência zero.

$$\begin{aligned}
S(-2l-2) &= \sum_{k_\mu^a=1}^{\infty} \omega_{k_\mu^a}^{-2-2l} f_{ok_\mu^a} \\
&= \frac{1}{2l!} \left[\frac{d^{2l} \alpha(\omega)}{d\omega^{2l}} \right]_{\omega=0}
\end{aligned}$$

Valores de $S(-2)$, $S(-4)$ e $S(-6)$ foram obtidos a partir de medidas experimentais do índice de refração dos gases. Isto é possível porque o índice de refração, n , do gás por uma radiação de frequência ω está relacionado à força de oscilador^[31] por

$$n^2 - 1 = K_o \sum_{k_\mu^a=1}^{\infty} \frac{f_{ok_\mu^a}}{\omega_{k_\mu^a}^2 - \omega^2} \quad (2.57)$$

Deve-se notar que esta é uma representação mecano-quântica da equação (2.31) vista anteriormente em conexão com o modelo do oscilador. Aqui K_o é um fator conhecido cujo valor depende da densidade de átomos no gás e no sistema de unidades empregado, como indicado em (2.31). Desde que $\omega < \omega_{k_\mu^a} \forall k_\mu^a$ (o que significa que $\omega < \omega_1$, a frequência para uma transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado) a equação (2.57) pode ser expandida para fornecer

$$\begin{aligned}
n^2 - 1 &= K_o \left\{ \sum_{k_\mu^a=1}^{\infty} \frac{f_{ok_\mu^a}}{\omega_{k_\mu^a}^2} + \omega^2 K' \sum_{k_\mu^a=1}^{\infty} \frac{f_{ok_\mu^a}}{\omega_{k_\mu^a}^4} + \omega^4 K'' \sum_{k_\mu^a=1}^{\infty} \frac{f_{ok_\mu^a}}{\omega_{k_\mu^a}^6} + \dots \right\} \\
&= K_o \{ S(-2) + \omega^2 K_1 S(-4) + \omega^4 K_2 S(-6) + \dots \}
\end{aligned} \quad (2.58)$$

onde, K_1 e K_2 são outras constantes, também conhecidas. Então, fitando valores experimentais do índice de refração como uma função da frequência, a baixas frequências, para uma equação da forma de (2.58) é possível extrair valores de $S(-2)$, $S(-4)$ e $S(-6)$. A extensão para ordens maiores na soma fica inibida pela incerteza nos dados experimentais.

Uma outra fonte de informações experimentais para somas é fornecida por medidas da constante de Verdet,^[31] $V(\omega)$, que descreve o ângulo de rotação do plano de polarização da luz polarizada em um gás colocado em um campo magnético. Ela é definida por

$$\theta = VLH$$

onde θ é o ângulo de rotação do plano de polarização, L , o comprimento percorrido pela luz no gás e H , a intensidade do campo magnético. Pode-se mostrar^[31] que a constante de Verdet para um gás está relacionada ao índice de refração da seguinte maneira

$$V = V_o \omega \frac{dn}{d\omega}$$

onde V_o é uma constante.

Repetindo o desenvolvimento utilizado para o índice de refração, a constante de Verdet também pode ser expressa em termos de uma soma, a baixas frequências,

$$V = K'_o \omega^2 \{ S(-4) + \omega^2 K'_1 S(-6) + \omega^4 K'_2 S(-8) + \dots \}$$

onde, K'_o , K'_1 e K'_2 são constantes conhecidas sob certas condições preestabelecidas.

(d) *Cálculos ab initio*. A equação (2.53), para a força do oscilador mostra que a avaliação teórica do coeficiente C_6 utilizando de (2.55) a (2.58) requer um conhecimento da função de onda dos átomos em seus estados fundamental e todos os excitados, assim como também dos autovalores da energia. Em geral estas funções de onda não são conhecidas exatamente para átomos com muitos elétrons, devido a impossibilidade de obter uma solução exata para a equação de Schrödinger para estes sistemas. Consequentemente, funções de onda aproximadas, para átomos de muitos elétrons, são obtidas através de uma variedade de técnicas.

Um teorema de fundamental importância em todos estes cálculos é o teorema variacional de *Ritz*. De acordo com este teorema a quantidade

$$\overline{H} = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (2.59)$$

onde H é a hamiltoniana do sistema, nunca é menor que o autovalor da energia, E , da equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ (onde Ψ é a função de onda exata do sistema) para

qualquer função de onda que tenha a mesma simetria e satisfaça as condições de contorno impostas à Ψ . Então, se assumirmos ϕ como sendo uma função com parâmetros arbitrários, podemos computar $\bar{H}$, e então variar os parâmetros para fazer com que $\bar{H}$ seja um mínimo, até que este mínimo seja o mais próximo de E e ϕ seja uma aproximação para a função de onda Ψ . Este procedimento, evidentemente, pode ser utilizado diretamente para avaliar a energia total de dois átomos interagentes onde, a hamiltoniana é aquela do sistema de dois átomos. No entanto, tais cálculos apresentam a desvantagem que, a energia potencial intermolecular deve ser expressa como a diferença entre a energia calculada variacionalmente das moléculas interagentes e a energia das duas moléculas isoladas. Desde já, existe uma pequena diferença entre estas duas quantidades, que dependendo da qualidade da função de onda ‘tentativa’ (escolhida) pode contribuir com um grande erro na energia de interação.

Recentemente, muito sucesso vem sendo alcançado no cálculo teórico das forças intermoleculares de longo alcance por combinar o procedimento variacional com a expansão multipolar da energia via teoria de perturbação. Alguns esforços nesta direção utilizam teoria de perturbação pelo método *coupled-cluster*¹ para átomos isolados. A aproximação de *Hartree-Fock* (HF) envolve a hipótese de que qualquer elétron move-se em um potencial que é a média do potencial devido a todos os outros elétrons. A equação de Schrödinger é então resolvida numericamente para este potencial. Naturalmente, para construir a média do potencial devido a todos os outros elétrons, sua função de onda deve ser conhecida, dessa forma, funções de onda ‘escolhidas’ são utilizadas e um potencial médio pode, então, ser calculado. A função de onda para o elétron escolhido é então utilizada para construir um novo potencial médio com a adição de um segundo elétron. A função de onda para o segundo elétron no campo é então obtida e novamente usada para gerar o potencial médio para o terceiro elétron. Este procedimento é repetido para todos os elétrons no átomo, assim a primeira função de onda iterativa, para todos os elétrons, é obtida. O ciclo inteiro do cálculo é realizado algumas vezes até que a solução para todos os elétrons não varie

¹ Veja na seção 3.3 a definição de *coupled-cluster*.

mais para os ciclos subsequentes.

Quando a hamiltoniana, para o átomo isolado, é perturbada por um campo elétrico estático o mesmo princípio do método de HF pode ser empregado para deduzir funções de onda apropriadas e por conseguinte, a polarizabilidade. Se este processo é realizado na hipótese de que os orbitais eletrônicos sejam independentemente afetados pelo campo, então este procedimento apresenta bons resultados. Se esta hipótese não puder ser aplicada, teorias mais acuradas devem ser utilizadas.^[32,33] A extensão da análise da aplicação de um campo elétrico dependente do tempo conduz a uma teoria de HF dependente do tempo.^[34,35] Um segundo método de introduzir a correlação entre os elétrons é o seguinte: a função de onda aproximada do átomo, obtida por negligenciar a correlação eletrônica, é suposta ser a perturbação da verdadeira função de onda, e é analisada por teorias de perturbação padrões. Então, para avaliar, por exemplo, a dependência da polarizabilidade com a frequência de um átomo, o campo externo é visto como uma perturbação para a função de onda apropriada, ou, equivalentemente, uma segunda perturbação para a verdadeira função de onda. Este método, às vezes, denominado de perturbação dupla, apresenta a vantagem de que, avaliações explícitas das funções de onda dos elétrons correlacionados não são necessárias. Em outras palavras, os cálculos envolvem as coordenadas dos dois elétrons simultaneamente, enquanto a teoria de HF lida com elétrons simples.

(e) *Sumário.* Neste capítulo nós descrevemos a obtenção de cada contribuição para a interação de longo alcance para pares de moléculas da expressão

$$U(\mathbf{r}, \omega) = U_{ele}(\mathbf{r}, \omega) + U_{ind}(\mathbf{r}, \omega) + U_{dis}(\mathbf{r}, \omega)$$

Aqui, a função energia potencial depende da orientação relativa das duas moléculas, especificada por ω . Para as interações entre duas moléculas polares todos os três termos estão presentes; no caso de interação entre uma molécula polar e uma apolar, neutras, somente os dois últimos termos contribuem; no entanto, para interações entre moléculas apolares neutras, somente o termo final permanece. Se o potencial intermolecular médio-orientacional é desejado, ele deve ser construído de uma maneira análoga àquela descrita

na seção 2.2.1, e nós achamos que

$$\langle U \rangle = \langle U_{ele} \rangle + \langle U_{ind} \rangle + \langle U_{dis} \rangle$$

já que em alto grau de aproximação os termos cruzados no procedimento médio podem ser omitidos.^[36] Então para a média orientacional, a função energia potencial para a interação de duas moléculas neutras, lineares e polares, coletando nossos resultados anteriores, pode ser vista como

$$\langle U \rangle = -\frac{1}{r^6} \left\{ \frac{2\mu^4}{ekT} + 2\mu^2\alpha(0) - C_6 \right\} \quad (2.60)$$

sendo C_6 denominado de coeficiente de *van der Waals*; os correspondentes termos da energia potencial acima associados à força definem o que costumamos chamar de *forças de van der Waals*.

Capítulo 3

Resultados e Discussão para Clusters de van der Waals

Neste capítulo apresentamos, com detalhes, os nossos resultados para os sistemas estudados, que envolvem interação de átomos ou moléculas neutras com o ciclopentadienil, os quais iremos descrever. Antes é conveniente discutir alguns sistemas já conhecidos, como é o caso dos dímeros de nitrogênio e hélio. Posteriormente discutimos o caso do ciclopentadienil (Cpd) isolado e em presença de nitrogênio, hélio e neônio; objeto principal desta tese.

No início faremos algumas considerações, principalmente na forma como se tem definido a energia de interação. Existem basicamente duas maneiras distintas: o método supermolecular e o método de perturbação, que considera as interações entre os vários constituintes individuais de cada sistema.

3.1 Tratamento Supermolecular

No tratamento supermolecular, dados dois sistemas (átomos, moléculas, radicais, etc.) A e B , separados por uma distância R , a energia de ligação (interação) pode ser definida como

$$E_{lig}(AB) \equiv \Delta E(R) = E_{AB}(R) - [E_A + E_B] \quad (3.1)$$

onde,

$E_{AB}(R)$ é a energia total do sistema interagente, e
 E_A e E_B são as energias dos dois sistemas isolados.

Infelizmente, só podemos computar E_A , E_B e $E_{AB}(R)$ aproximadamente. Portanto, a menos que nós asseguremos o mesmo nível de aproximação no nosso cálculo, $\Delta E(R)$ obtida da equação acima deve ser também uma manifestação da diferença no nível de aproximação em vez da energia de interação somente. Aqui há que se ter um certo cuidado.

Em um dado modelo teórico, se grandes conjuntos saturados de funções base são utilizados para A , B e AB o melhor resultado possível deve ser obtido

$$\Delta E_S(R) = E_{AB,S}(R) - (E_{A,S} + E_{B,S}) \quad (3.2)$$

onde o sufixo S implica que um conjunto base saturado é usado em todo o cálculo. Em outras palavras, se conjuntos base não saturados são utilizados,

$$\Delta E_{NS}(R) = E_{AB,NS}(R) - (E_{A,NS} + E_{B,NS}) \quad (3.3)$$

O erro devido ao truncamento do conjunto base é dado por

$$E(R) = \Delta E_S(R) - \Delta E_{NS}(R) \quad (3.4)$$

3.1.1 BSSE - Basis Set Superposition Error

Mantendo o mesmo nível de aproximação para $E_{AB,NS}(R)$ e $(E_{A,NS} + E_{B,NS})$, as energias assim obtidas são precárias porque um grau diferente de saturação (ou não saturação) do conjunto base para A , B e AB é difícil de evitar. Aqui está a fonte do assim chamado *BSSE* (Basis Set Superposition Error - Erro de Superposição de Funções Base) e ele deve constituir a maior porção do erro de truncamento do conjunto base $E(R)$ da equação acima. Embora o *BSSE* exista em todos os níveis de qualquer modelo teórico do cálculo

molecular nós iremos discutir o assunto no caso do método *SCF* e no limite de Hartree-Fock (*HF*), de forma a termos uma idéia clara do que está envolvido no *BSSE*.

No limite de *HF*, a equação 3.1 pode ser reescrita como

$$\Delta E_{HF}(R) = E_{AB,HF}(R) - (E_{A,HF} + E_{B,HF}) \quad (3.5)$$

Se um grande conjunto base “bem escolhido” é utilizado no cálculo *SCF* para o sistema *A*, a energia calculada deve ser muito próxima à verdadeira energia de *HF*, $E_{A,HF}$. A energia não deve ser melhorada se mais algumas funções base forem adicionadas ao cálculo *SCF*. O conjunto base é “saturado”. O mesmo pode ser feito para o sistema *B*.

Agora nós colocamos estes dois conjuntos de funções base atômicas saturados nos sítios nucleares *A* e *B* a uma distância *R*. Esta base de funções somente não é suficiente para produzir uma energia *HF* “acurada” do sistema molecular, $E_{AB,HF}(R)$. As assim chamadas funções de polarização devem ser adicionadas para formar os orbitais moleculares de *HF*. Outras funções base provenientes dos sistemas *A* e *B* devem também ser reotimizadas no ambiente molecular de forma a efetivamente saturar o conjunto base molecular.

Uma situação completamente diferente e alarmante surge quando conjuntos base atômicos pequenos não saturados são utilizados para calcular a energia atômica separada, denotada como $E_{A,NS}$ e $E_{B,NS}$ na equação 3.3. A energia atômica pode ser facilmente melhorada se mais algumas funções base são adicionadas ao conjunto base não saturado. Se esses dois conjuntos de funções base não saturados são colocados nos sítios nucleares *A* e *B* e a energia de interação é calculada pela equação 3.3, nós devemos examinar atentamente o que está envolvido em $E_{AB,NS}(R)$ e consequentemente em $\Delta E_{NS}(R)$.

No caso de conjuntos base atômicos saturados, a função base atômica localizada em *B* não melhora a energia do sistema *A* porque o conjunto base de *A* é saturado. Entretanto, se o conjunto base atômico em *A* não é saturado, a função base localizada em *B* deve melhorar o conjunto base atômico em *A* em direção à saturação. Da mesma forma, o conjunto base não saturado em *B* deve ser melhorado pelas funções base de *A*. Além disso,

se funções de polarização são também colocadas em A e B com a intenção de deformar a função base atômica e tomando a forma de orbitais moleculares, a função de polarização colocada em B deve ser parcialmente mobilizada para melhorar a energia de A e vice-versa. Portanto, $E_{AB,NS}(R)$ contém esse ganho de energia e $\Delta E_{NS}(R)$ também contém essa energia em adição à diferença propriamente descrita como a energia de interação entre A e B .

Método de Counterpoise A superestimação da energia de interação discutida acima deve ser corrigida pelo uso da seguinte relação

$$\Delta E'_{NS}(R) = E_{AB,NS}(R) - E_{A(B),NS}(R) - E_{B(A),NS}(R) \quad (3.6)$$

onde, $E_{A(B),NS}(R)$ é a energia atômica de A calculada com ambos os conjuntos base de A e B , incluindo funções de polarização, se tiver, mas sem o núcleo atômico B .

As funções base de B sem o núcleo atômico B são às vezes chamadas de funções base “fantasmas” (“ghost”). *Wells* e *Wilson*^[37] calcularam a energia do estado fundamental do átomo de neônio quando o conjunto base ghost é colocado a várias distâncias usando o conjunto base “(well-tempered Gaussian type functions – WT-GTF)” proposto por *Schmidt* e *Ruedenberg*.^[38] O resultado para uma separação de 2,65 Å é mostrado na tabela 3.1.

Tabela 3.1.: Energia do estado fundamental do Ne e variação da energia pela presença dos orbitais ghost. A separação é de 2,65 Å. Todas as energias estão em hartree.

Base	E_{Ne}	$E_{Ne(Ne)}$	ΔE
6s/3p	-128,0797728	-128,0798912	-0,0001184
8s/4p	-128,4391717	-128,4394926	-0,0003209
10s/5p	-128,5193301	-128,5194969	-0,0001668
12s/6p	-128,5393590	-128,5394154	-0,0000564
14s/7p	-128,5447448	-128,5447630	-0,0000182
16s/8p	-128,5463018	-128,5463089	-0,0000071
18s/9p	-128,5468165	-128,5468188	-0,0000023

A equação 3.6 engloba o método de counterpoise proposto por *Boys* e *Bernardi*^[39] para reduzir o erro em $E_{AB,NS}(R)$ devido à superposição de conjuntos base atômicos. A diferença entre $\Delta E'_{NS}(R)$ e $\Delta E_{NS}(R)$,

$$\epsilon_{CP}(R) = \Delta E'_{NS}(R) - \Delta E_{NS}(R) \quad (3.7)$$

é positiva e deve servir como um critério útil de completeza (ou grau de saturação) do conjunto base usado. Até o presente momento, o método de counterpoise de *Boys* e *Bernardi* parece ser o melhor método prático de corrigir o erro de superposição de conjunto base¹. Por esta razão $\epsilon_{CP}(R)$ é frequentemente visto como uma definição do *BSSE*. Afinal de contas, *BSSE* não é uma definição não ambígua, embora reconheçamos sua existência a partir dos argumentos acima. E é bom ressaltarmos que ele surge a partir do truncamento das funções de onda do sistema, pois se pudéssemos utilizar um conjunto completo a solução seria exata.

Voltando um pouco ainda sobre o método de counterpoise. Alguns pesquisadores tem reportado alguns cálculos onde o método de counterpoise começa a ser questionado sobre a sua correta aplicabilidade. É o caso, por exemplo, de alguns trabalhos de Cook, et al.^[40,41] Efetuando um cálculo da energia de interação de duas moléculas de alanina, eles encontram que a correção de segunda ordem na energia proveniente da teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP2)² fornece uma contribuição repulsiva à energia de interação. Noga e Vibók^[42] tem sugerido um método alternativo ao counterpoise, pois, pela mesma razão que Cook, eles alegam que o princípio de Pauli, para ser preservado, deve levar em conta o fato de que o cálculo utilizando como conjunto base as funções do *monômero + ghost*, (portanto, tornando maior o espaço formado pelos orbitais virtuais disponíveis para as excitações duplas envolvidas no cálculo MP2), deve ser melhor especificado. Há também quem conteste esta interpretação, como é o caso dos trabalhos de Duijneveldt et al.^[43] como também os trabalhos de Gutowski et al.^[44–46]

¹Ver referências posteriores sobre os trabalho de Cook e Noga.

²Veja na seção 3.3 a definição de MP2.

3.2 Tratamento de Teoria de Perturbação

O método perturbacional calcula a energia de interação diretamente como uma soma de contribuições físicas distintas, ou seja,

$$E_{int} = E_{ele} + E_{ind} + E_{disp} \quad (3.8)$$

Figura 3.1: Orientação relativa dos dois sistemas.

Todos estes termos foram discutidos no capítulo anterior, no entanto, relembrando apenas algumas contribuições principais, nestes casos, e levando em conta a orientação relativa dos dois sistemas como mostrado à figura 3.1, podemos discernir as contribuições à interação de longo alcance em:

i) *Contribuição eletrostática*, para dois sistemas neutros, sendo um também apolar, as interações relevantes são dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, dadas abaixo,

$$\Phi_{ab}^{(\mu, \Theta)} = + \frac{3\mu_a \Theta_b}{2r^4} [\cos \theta_a (3 \cos^2 \theta_b - 1) - 2 \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b)] \quad (3.9)$$

conforme equação 2.13 e

$$\Phi_{ab}^{(\Theta,\Theta)} = + \frac{3\Theta_a\Theta_b}{4r^5} \left[\frac{1 - 5 \cos^2 \theta_a - 5 \cos^2 \theta_b - 15 \cos^2 \theta_a \cos^2 \theta_b + 2 [\sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b) - 4 \cos \theta_a \cos \theta_b]^2}{2} \right] \quad (3.10)$$

conforme equação 2.14

Obs.: Estamos considerando aqui somente os “dipolos ideais”, a distância entre as cargas não é relevante. Uma restrição semelhante é feita para os quadrupolos. Uma outra forma de se ver isso é dizer que as dimensões dos multipolos são extremamente pequenas comparadas às distâncias moleculares. O momento de quadrupolo de uma molécula é, na realidade, um tensor de segunda ordem com nove componentes. Se a molécula tem simetria cilíndrica, este tensor pode ser visto como uma quantidade escalar simples Θ .

ii) *Contribuição de indução,*

$$\Phi_{ab}^{(\mu,\mu_{ind})} = - \frac{\mu_a^2 \alpha_b (3 \cos^2 \theta_a + 1)}{2r^6} \quad (3.11)$$

conforme equação 2.19.

iii) *Contribuição de dispersão,*

$$\Phi_{ab}^{(dis,6)} = - \frac{3}{4} \left(\frac{h\nu_a h\nu_b}{h\nu_a + h\nu_b} \right) \frac{\alpha_a \alpha_b}{r^6} \quad (3.12)$$

que pode ser escrita como,

$$\Phi_{ab}^{(dis,6)} = - \frac{3}{4} \frac{I_{eff} \alpha_a \alpha_b}{r^6}$$

conforme a equação 2.44 e onde,

$h\nu_a$ e $h\nu_b$ são energias características das duas moléculas, aproximadamente iguais aos seus potenciais de ionização. I_{eff} é o potencial de ionização efetivo. Relembrando também que existem outros termos para a energia de dispersão $\Phi^{(dis,8)}$, $\Phi^{(dis,10)}$, etc., que variam com r^{-8} (dipolo induzido – quadrupolo

induzido), r^{-10} (quadrupolo induzido – quadrupolo induzido), etc, que para os sistemas que estamos tratando são contribuições muito pequenas à energia de interação.

Lembramos também que no caso da superfície (ou curva) de potencial é necessário fazer a correção de ponto zero $E_o = \frac{1}{2}\hbar\omega_o$.

Nesta tese apresentaremos nossos resultados utilizando teoria de perturbação de Møller-Plesset até segunda ordem, dentro do tratamento supermolecular. Para alguns casos específicos estendemos nossos cálculos até a um nível CCSD(T). Estes aspectos são descritos na próxima seção.

3.3 Métodos de Cálculos

Nesta tese todos os cálculos foram realizados usando-se teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT).^[47] Em alguns casos, em particular na determinação do estado fundamental do C_5H_5 , utilizamos o método de coupled-cluster.^[48]

Brevemente, MBPT determina as contribuições dos efeitos de correlação eletrônica de forma perturbativa usando-se a partição de Møller-Plesset.^[49] Por esta razão MBPT é também abreviado como MP.

Após um cálculo Hartree-Fock (ou SCF) onde as energias ε_i dos orbitais moleculares φ_i são obtidos para um certo conjunto de funções base do tipo gaussianas os efeitos de correlação eletrônica são considerados. Na partição de MP a energia total SCF é correta até primeira ordem. Assim, correlação eletrônica só aparece a partir de segunda ordem:

$$E = E_{SCF} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots$$

onde

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{i,j \\ a,b}} \frac{|\langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_a \varphi_b \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

Figura 3.2: Representação diagramática da contribuição de segunda ordem à energia.

que corresponde ao diagrama mostrado na figura 3.2, onde i e j correspondem a orbitais moleculares ocupados e a e b , desocupados.

Esta aproximação em segunda ordem é conhecida como MP2.

Levando-se a ordens superiores obtém-se MP3, MP4, etc. Até MP3 somente excitações duplas do tipo $(i, j) \rightarrow (a, b)$ contribuem. Em MP4 tem-se também contribuições de excitações simples, triplas e quádruplas. Para se distinguir estas diferentes contribuições escreve-se, por exemplo, SDQ-MP4, indicando que as contribuições das excitações triplas não foram consideradas.

Uma forma alternativa conveniente para se incluir os efeitos de correlação eletrônica de ordens superiores é dada pelo método de coupled-cluster (CC). Neste caso, ao invés de se calcular as contribuições ordem-a-ordem, equações iterativas são resolvidas que correspondem a soma de certas contribuições até ordem infinita. Em CCSD, todas as contribuições decorrentes de excitações simples e duplas, até ordem infinita, são incluídas. Na realidade outras contribuições decorrentes de termos conectados são também incluídas. Desnecessário dizer que tal vantagem acarreta um correspondente aumento do custo computacional. Assim, CCSD(T), inclui adicionalmente excitações triplas de forma parcial.^[50]

Para sistemas de van der Waals a escolha de funções base é importante e é sabido que as funções difusas e de polarização desempenham um papel essencial. Para sistemas de van der Waals de tamanho médio (10 a 15 átomos) os cálculos essencialmente se reduzem

ao nível MP2 com funções base relativamente extensas. Nesta tese, onde estudamos os sistemas $N_2 \cdots C_5H_5$, $He \cdots C_5H_5$ e $Ne \cdots C_5H_5$, nos limitamos ao nível MP2, com conjunto de funções base extensas. Embora seja, de fato, uma limitação forte, ainda que mandatória do ponto de vista computacional, tal aproximação não é tão grave do ponto de vista de precisão numérica.

A tabela 3.2 ilustra a relativa contribuição dos diferentes termos para o estado fundamental do C_5H_5 , considerado em simetria C_{2v} (veja seção 3.6). Neste caso, nota-se que MP2 obtém 89,3% da energia de correlação obtida em alto nível, como CCSD(T). Este resultado é típico. MP2, em geral, obtém de 80% a 90% da energia de correlação total.

Tabela 3.2: Energia de correlação para o estado 2A_2 do Cpd (C_{2v}).

Nível	Energia (eV)	% cumulativa
SCF	0,000	0,0
MP2	17,115	89,3
MP3	17,986	93,9
SDQ-MP4	18,203	95,0
MP4	19,020	99,3
CCSD	18,312	95,6
CCSD(T)	19,145	100

Para ilustrar ainda mais, vamos considerar a energia de ligação do sistema de van der Waals Be_2 . A tabela 3.3 mostra resultados obtidos por Knowles et al.^[51] e usados aqui para ilustrar a relativa contribuição de MP2. Claramente, estes resultados mostram que a série de perturbação é lentamente convergente. Entretanto, de novo, MP2 é o termo dominante com larga margem de vantagem. Cerca de 88% da energia de ligação do Be_2 é obtida por MP2.

É com este nível de precisão em mente que MP2 se consagra como um método factível para se estudar clusters de van der Waals.

Tabela 3.3: Contribuição individual das diferentes ordens de perturbação para a energia de ligação do sistema de van der Waals Be₂, em KJ/mol.^[51]

Nível	Contribuição
SCF	0,000
MP2	-5,454
MP3	-0,561
MP4	-0,261
MP5	+0,031
MP6	+0,033
MP7	+0,029
MP8	+0,011
Total	-6,172

3.4 Nitrogênio Molecular

Para efeito de discussão posterior do cluster de vdW N₂ ... Cpd é interessante analisar inicialmente a molécula de nitrogênio. Temos aqui um exemplo típico de interação covalente entre dois átomos de camadas abertas.

3.4.1 Átomo de Nitrogênio

Convenientemente vamos calcular algumas propriedades do átomo de nitrogênio isolado. Utilizando um conjunto base composto de 22 funções, isto é, (12s6p1d/5s4p1d) obtemos para o *N* uma distribuição eletrônica, sem BSSE³, representada na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Energias dos orbitais do átomo de N (em u.a.).

	1s α	1s β	2s α	2s β	2p α		
Energias	-15,673	-15,581	-1,164	-0,727	-0,571	-0,571	-0,571

³a correção de BSSE aqui é feita pelo método de counterpoise, com os orbitais “ghost” centrados a uma distância $R_e = 1,1 \text{ \AA}$ (que é a distância de equilíbrio no nitrogênio molecular, como veremos mais adiante).

Efetuamos um cálculo coupled-cluster com inclusões de excitações simples, duplas e parcialmente triplas, $CCSD(T)$ para o átomo obtendo as energias mostradas na tabela 3.5. O efeito de BSSE do átomo N na molécula N_2 é ilustrado na tabela.

Tabela 3.5: Energias (em hartree) obtidas para o átomo de N utilizando até 44 funções base a um nível $CCSD(T)$.

	Energias		
	<i>c/ BSSE</i>	<i>s/ BSSE</i>	ΔE
HF	-54,3988925	-54,3992334	0,0003409
MP2	-54,4765661	-54,4807951	0,0042290
MP3	-54,4899849	-54,4945215	0,0045366
MP4DQ	-54,4917509	-54,4963019	0,0045510
MP4SDQ	-54,4918649	-54,4964309	0,0045660
CCSD	-54,4922323	-54,4968387	0,0046064
CCSD(T)	-54,4931837	-54,4981350	0,0049513

Podemos também obter a polarizabilidade média. No nível SCF, seu valor é $\bar{\alpha} = 5,22$ u.a. Neste caso atômico $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$. Estes resultados não são aditivos, como veremos. As polarizabilidades para o nitrogênio molecular, N_2 , serão consideradas mais adiante.

3.4.2 Molécula de Nitrogênio: (N—N)

Com estes dados podemos analisar o comportamento do nitrogênio molecular. Sua energia de dissociação, nos níveis calculados e utilizando o conjunto base descrito acima, isto é, $12s6p1d/5s4p1d$, totalizando 44 funções base, é de $2E_{CCSD(T)} = -108,99627 h$, já no caso SCF é de $2E_{SCF} = -108,79847 h$, e temos também a energia de dissociação a um nível $MP2$, ou seja, $E_{MP2} = -108,96159 h$.

Fizemos uma otimização da geometria, tentando estabelecer uma correlação entre a distância de equilíbrio e o conjunto de funções base. Nossos resultados são apresentados a seguir na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Distância de equilíbrio $R_e(\text{\AA})$ obtida para o nitrogênio molecular utilizando várias funções base.

Base	Nº. de Funções	$R_e (\text{\AA})$
STO-3G	10	1,1338
D95	20	1,1
6-311G	26	1,086
6-31G*	30	1,0784
6-31+G(d)	38	1,0782

Sabe-se que o valor experimental para essa distância é de $1,094 \text{\AA}$ ^[52]. Podemos, dessa forma, verificar o que denominamos como sendo uma ligação química forte (no caso, covalente): distância de equilíbrio de aproximadamente $1,1 \text{\AA}$ e uma energia de interação de aproximadamente $8,7 \text{ eV}$, a um nível CCSD(T) e de $9,2 \text{ eV}$ a um nível MP2, ilustrado na figura 3.3. Um trabalho recente de Sadlej et al.^[53] obtem para a energia de interação do nitrogênio molecular numa distância de equilíbrio de $1,1216 \text{\AA}$ o valor de $0,58421 \text{ u.a.}$, utilizando um conjunto base (14s8p/7s6p) com a adição de três funções de polarização d. O resultado experimental para a energia de ligação do N_2 é de $9,8 \text{ eV}$ ^[52].

Para obtermos a curva de energia potencial da figura 3.3, isto é, a curva de *Born-Oppenheimer*, fizemos um cálculo a nível CCSD(T) e constatamos os seguintes valores para as energias do nitrogênio molecular no ponto de mínimo, $R_e = 1,1 \text{\AA}$.

Tabela 3.7: Energias obtidas para o nitrogênio molecular utilizando 44 funções base, até a um nível CCSD(T). $R_e = 1,1 \text{\AA}$.

	Energia (hartree)
HF	-108,9712153
MP2	-109,3005845
MP3	-109,2910139
MP4D	-109,3030269
MP4DQ	-109,2965103
MP4SDQ	-109,3022365
MP4SDTQ	-109,3202477
CCSD	-109,3000433
CCSD(T)	-109,3149412

Figura 3.3: Exemplo de ligação química forte; no caso, covalente.

O melhor valor encontrado por Moncrieff e Wilson,^[54] é de -108,99378490 hartree, utilizando funções gaussianas “distribuídas” *s* e *p*, a um nível SCF. Sadlej et. al. encontram, para essa energia -109,331702 hartree, a um nível MP2.

No caso das propriedades elétricas, no nível SCF, obtem-se para os momentos de quadrupolo e para as polarizabilidades os valores mostrados na tabela 3.8.

Tabela 3.8: Valores de algumas propriedades elétricas calculadas para o nitrogênio molecular. A unidade de momento de quadrupolo é Debye.Å e a polarizabilidade está em Å³.

Θ_{xx}	Θ_{yy}	Θ_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
-0,769	-0,769	1,539	1,052	1,052	2,278

Podemos verificar que $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}) = 9,86$ u.a. (No estudo de Sadlej et. al. eles encontram $\bar{\alpha} = 10,05$ u.a.). Sabe-se que o valor medido é de 11,9 u.a.^[55]

Utilizando um conjunto base composto de 44 funções, obtemos para o N_2 uma distribuição eletrônica representada na tabela 3.9

Tabela 3.9: Energia (em hatree) dos orbitais moleculares do N_2 .

Energias	-15,689	-15,686	-1,477	-0,781	-0,635	-0,616	-0,616
Simetria	σ_g	σ_u	σ_g	σ_u	σ_g	π_u	π_u

O estado fundamental do nitrogênio molecular tem simetria $^1\Sigma_g$. É também conveniente citarmos que ele não apresenta atividade no infravermelho, entretanto, apresenta atividade Raman,^[52] pois,

$$A_{IV} \approx \frac{d\mu}{dQ} = 0 \quad (3.13)$$

e

$$A_R \approx \frac{d\alpha}{dQ} + \frac{d(\Delta\alpha)}{dQ} \neq 0 \quad (3.14)$$

Temos também uma constante rotacional de 59,654 GHz.

A correção de ponto zero é de 14.468,9 J/mol, ou 3,46 Kcal/mol. ($= 0,005511$ u.a. $= 1.210 \text{ cm}^{-1}$), um valor comparável ao obtido por Sadlej et al, que é de 0,004926 u.a.

3.5 Dímero de Hélio

O estado fundamental da molécula de hélio, He_2 , é um dos sistemas de van der Waals mais estudados. Podemos dizer que o He_2 é o primeiro espécime, ou modelo, de sistema de vdW. O He_2 é um sistema pequeno, dificilmente acessível experimentalmente. Por isto ele foi, e ainda o é, o objeto de numerosos cálculos *ab initio*⁴ que podem ser comparados com dados experimentais precisos. Ele também tem sido largamente utilizado para analisar as diferentes contribuições à energia de interação e verificar a eficiência de métodos quânticos *ab initio* utilizados para estudar forças intermoleculares fracas. Mas o interessante aqui é

⁴Ver referências na tabela 3.10.

Figura 3.4: Representação esquemática do dímero de hélio.

que o dímero de hélio é também um dos mais difíceis sistemas para se tratar acuradamente, porque sua energia de interação é muito pequena (da ordem de $0,00003 \text{ u. a.} \cong 10 \text{ K} \cong 6,5 \text{ cm}^{-1}$), e é fundamentalmente determinada pela energia de dispersão, ou seja, é um sistema ligado quase que puramente pela força de dispersão.

Existem, como já dissemos, uma enormidade de cálculos para esse dímero, por isso, listamos na tabela 3.10 alguns mais citados.⁵

⁵Os cálculos realizados nesta tese utilizaram os programas:

Gaussian 92, Gaussian 94 e GAMESS.

Gaussian 94, Revision E.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

GAMESS Version = 10 mar 1995

From Iowa State University

M.W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseli, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, together with M. Dupuis, J. A. Montgomery J. Comput. Chem. 14, 1343 (1993).

—Cray (UNICOS) Version —

Tabela 3.10: Cálculos *ab initio* da interação do dímero de hélio.(E_{int} = - mínimo de vdW (-D_e); R_e = distância de equilíbrio)*.

Autores, Conjunto base	Método	E _{int} (cm ⁻¹)	R _e (Å)
Liu e McClean, ^[56] STO	ICF	7,46	2,97
Lowther e Coldwell, ^[57]	MC variacional	7,68	2,96
Chiles e Dykstra, ^[58] CGTO[6s2p2d]	CEPA0	6,36	3,14
	CEPA1	5,92	3,17
	CEPA2	6,14	3,17
Collins e Gallup, ^[59] CGTO[2s3p1d]	VB	6,80	2,96 ⁿ
Tatewaki et al., ^[60] STO[3s2p1d1f]	CI	6,36	2,96 ⁿ
Senff e Burton, ^[61] CGTO[8s5p3d2f+(1s1p)]	CEPA2	6,36 ^c	3,00
Gutowski et al., ^[62] CGTO[7s3p2d1f1g1h]	CEPA1	6,14 ^c	2,96 ⁿ
Sauer et al., ^[63] CGTO[4s3p2d1f]	MBPT(2)	3,51 ^c	2,96 ⁿ
Chalasinski, ^[64] CGTO[4s3p2d1f]	MBPT(2)	3,95 ^c	2,96 ⁿ
	MBPT(3)	5,70 ^c	2,96 ⁿ
	MBPT(4)-DQ	5,70 ^c	2,96 ⁿ
	MBPT(4)-SDQ	5,92 ^c	2,96 ⁿ
	MBPT(4)	6,36 ^c	2,96 ⁿ
Nosso, CGTO[5s3p1d]	CCD	5,48 ^c	2,96 ⁿ
	CCSD(T)	6,20 ^c	3,00

* o índice superior (n) significa que a geometria não foi otimizada. O índice superior (c) quer dizer que o BSSE foi corrigido através do método de counterpoise.

3.5.1 Dímero Neutro: (He ... He)

O conjunto base selecionado para este cálculo foi obtido da literatura, mais especificamente dos trabalhos do Diercksen^[65], com inclusões de funções difusas e de polarização, que são importantíssimas para as propriedades que pretendemos descrever. Este conjunto consta de 11 funções tipo s, 5 funções tipo p e 3 funções tipo d, contraídas para 5s3p1d constituindo um total de 19 funções base, para cada átomo de hélio. Além da energia total várias outras propriedades elétricas podem ser obtidas, tais como, o momento de quadrupolo, e também a polarizabilidade.

Figura 3.5: Curva de potencial para o dímero de hélio neutro.

Os resultados obtidos em nossos cálculos mostram alguns aspectos interessantes que passamos a discutir.

Como mostra a tabela 3.10 vários autores tem obtido resultados, para a energia de ligação, em relativamente boa concordância com o resultado experimental estimado em $6,5 \text{ cm}^{-1}$. Nosso resultado, em particular, obtido com CCSD(T) é de $6,2 \text{ cm}^{-1}$, em excelente concordância. Por outro lado, a energia do ponto zero vibracional obtida de nossa curva de potencial é $7,9 \text{ cm}^{-1}$, indicando que, de fato, este estado não seria ligado. Isto mostra claramente que cálculos em geometrias fixas não são suficientes. Em outras palavras, a energia de ligação de um sistema de van der Waals não é uma propriedade do ponto de equilíbrio mas depende fortemente da forma da curva de potencial.

A correção de BSSE calculada para o He é de $4,2 \text{ cm}^{-1}$ por átomo, no nível CCSD(T). É claro que para este sistema, relativamente pequeno, poderíamos até ampliar o número

de funções base na tentativa de aprimorar os resultados. Entretanto, isto não será possível para o caso de maior interesse nosso que é o $N_2 \cdots Cpd$, onde os erros de BSSE não poderão ser eliminados. Adicionalmente, esta experiência com o He_2 mostra a necessidade de se considerar a correção do ponto zero vibracional. Obtivemos para a polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ um valor de 1,396 u.a. O valor exato é de 1,383 u.a.^[52].

Na tabela 3.11 fornecemos alguns resultados para o átomo de hélio que obtivemos em nossos cálculos. Aqui, novamente, a correção de BSSE para o átomo de hélio é feita pelo método de counterpoise, centrando os orbitais “ghost” a uma distância de 3,0 Å, que corresponde ao mínimo da curva de potencial para o He_2 (figura 3.5).⁶

Tabela 3.11: Energia total (em hartree) para o átomo de hélio em vários níveis de cálculo.

	Energia		
	<i>c/ BSSE</i>	<i>s/ BSSE</i>	ΔE
HF	-2,8616730	-2,8616731	0,0000001
MP2	-2,8912546	-2,8912754	0,0000208
MP3	-2,8965120	-2,8965318	0,0000198
MP4D	-2,8976542	-2,8976733	0,0000191
MP4DQ	-2,8974952	-2,8975142	0,0000190
MP4SDQ	-2,8975121	-2,8975310	0,0000189
CCSD	-2,8977387	-2,8977573	0,0000186
CCSD(T)	-2,8977383	-2,8977573	0,0000190

3.5.2 Dímero Iônico : $(He \cdots He)^+$

No caso do dímero de hélio iônico o procedimento adotado foi o mesmo que no caso do dímero neutro. Queremos, entretanto, ressaltar que, tendo em vista os valores calculados e obtidos para as energias dos sistemas, como também, do supersistema, mostrado na figura 3.6 o sistema iônico é ligado em todos os níveis de cálculo, isto é, de SCF, inclusive, até o nível mais elevado, no nosso caso, CCSD(T), pois o termo predominante neste caso é o termo eletrostático, que é um termo de primeira ordem, podendo então ser obtido já

⁶Temos utilizado UMP2, em alguns casos, assim como UHF, para chamar a atenção que o cálculo feito é o assim chamado ‘não-restrito’.

em um cálculo UHF (SCF). Já no caso do dímero neutro o sistema não é ligado a nível SCF, sendo necessária a inclusão de correlação, pois o termo dominante é o termo de dispersão, que aparece a partir de segunda ordem na energia de correlação. A distância de equilíbrio, que no dímero iônico é de 1,1 Å, comparada com 3,0 Å no dímero neutro, enfatiza, para este segundo sistema uma das características dos clusters de van der Waals.

Figura 3.6: Curva de potencial para o dímero de hélio iônico.

Na tabela 3.12, apresentamos os valores das energias para o átomo de hélio neutro, no estado de carga +1 e também a energia de dissociação para os dímeros neutro e iônico e por último o potencial de ionização para o átomo e o dímero, ambos neutros.

Tabela 3.12: Energias totais, energia de dissociação E_∞ e potencial de ionização, E_I , (todas em hartree) para o átomo e para o dímero de hélio.

Sistema	Energias			E_∞	E_I
	SCF	UMP2	CCSD(T)	UMP2	UMP2
He	-2,8616731	-2,8912754	-2,8977573		0,891386
He ⁺	-1,9998721	-1,9998894	-1,9998721		
He ... He	-5,7233460	-5,7825676	-5,7955428	-5,7825508	0,8820235
(He ... He) ⁺	-4,8615451	-4,9742809	-4,8976108	-3,9997788	

Com a análise feita acima para o dímero de nitrogênio neutro, dímero de hélio neutro e iônico, pretendemos distinguir entre ligações físicas e químicas. Doravante, trataremos de sistemas que não são quimicamente ligados, mas o são fisicamente, ou seja, trataremos das forças intermoleculares do ponto de vista do tratamento supermolecular, lembrando ainda que a idéia que se tem em mente da energia de ligação, quando do seu cálculo, como sendo a diferença entre a energia do complexo e as energias das partes, traz consigo o erro, inerente, de superposição de conjuntos de funções base - BSSE, já discutido no início do capítulo.

3.6 Simetria Pontual do Ciclopentadienil em seu Estado Fundamental

O ciclopentadienil (Cpd), C_5H_5 , é um radical de grande interesse. Ele desempenha um importante papel como ligante em compostos organometálicos. Do ponto de vista teórico o Cpd é previsto ter uma estrutura eletrônica com simetria pontual D_{5h} e um estado fundamental degenerado ${}^2E_1''$. Neste estado 3 elétrons ocupam um orbital de simetria e_1'' . Assim sendo, de acordo com o teorema de Jahn-Teller, Cpd deve sofrer uma distorção ao longo do modo vibracional e_2' reduzindo sua simetria espacial. Muito se tem estudado sobre a simetria do estado fundamental do Cpd. De fato, a simetria C_{2v} tem sido postulada como a simetria mais factível para o estado fundamental do Cpd. Como C_{2v} não tem

representação irredutível degenerada, o estado degenerado ${}^2E_1''$ do grupo D_{5h} se separa em dois possíveis estados, 2B_2 e 2A_2 , do grupo C_{2v} , como ilustrado na figura 3.7.

Figura 3.7: Esquema da distorção do Cpd.

Estudos recentes^[66] usando “laser induced fluorescence” parecem indicar que a distorção Jahn-Teller no estado $\tilde{X} {}^2E_1''$ não seria suficientemente forte para distorcer permanentemente a molécula para uma situação sem pelo menos três eixos de simetria. Realmente, resultados experimentais indicam que o C_5H_5 estaria num estado ${}^2E_1''$. Resultados de espectroscopia rotacional^[67] mostram a existência de constantes rotacionais compatíveis com a simetria D_{5h} .

O estudo da distorção Jahn-Teller do Cpd tem interessado vários grupos teóricos, a maioria enfatizando a energia de estabilização; isto é, o ganho energético devido à distorção. De um modo geral estes estudos são inconclusivos e a energia de estabilização tem variado entre 500 cm^{-1} e 5000 cm^{-1} .^[68]

Há, no entanto, outros resultados experimentais que argumentam em favor de uma simetria C_{2v} para o estado fundamental do Cpd. Espectroscopia eletrônica rotacionalmente resolvida para o metil-Cpd^[69] mostra claras evidências de um estado fundamental distorcido pelo efeito Jahn-Teller. Anteriormente, estudos de flash-fotólise observaram o espectro eletrônico do C_5H_5 em fase gasosa^[70]. Resultados indiretos de EPR em cristais de C_5H_5 abaixo de 70 K dão evidência de uma distorção Jahn-Teller intramolecular.^[71]

Figura 3.8: Esquema da distorção Jahn-Teller.

Antes de estudarmos os clusters envolvendo C_5H_5 parece conveniente prestarmos uma certa atenção à simetria do seu estado fundamental.

Nesta seção nós nos dedicaremos ao estudo teórico da estrutura do C_5H_5 . A simetria do estado fundamental do C_5H_5 será calculada através de métodos sofisticados de teoria de muitos corpos usando funções base razoavelmente extensas. Nosso interesse é estabelecer de forma mais clara a competição energética entre o estado fundamental 2A_2 do grupo C_{2v} e o estado fundamental ${}^2E_1''$ do grupo D_{5h} . Nossos resultados vão mostrar que o estado 2A_2 é cerca de 1600 cm^{-1} mais estável energeticamente que o estado ${}^2E_1''$. Esta posição relativa é esperada pelo teorema de Jahn-Teller. Nos estudos posteriores envolvendo Cpd como $Cpd \cdots N_2$, $Cpd \cdots He$ e $Cpd \cdots Ne$ nós nos preocuparemos com a existência do Cpd nas duas formas possíveis. Em particular, no caso $Cpd \cdots N_2$ os resultados experimentais argumentam em favor de uma simetria D_{5h} para o Cpd.

Para se estudar a simetria do estado fundamental do C_5H_5 isolado nós utilizamos o método de coupled-cluster até o nível CCSD(T). Resultados intermediários entre Hartree-Fock e CCSD(T) também serão apresentados para permitir uma discussão dos efeitos de correlação eletrônica.

Inicialmente as geometrias do C_5H_5 nas simetrias D_{5h} e C_{2v} foram otimizadas usando-se teoria de perturbação de muitos corpos em segunda ordem MP2 com um extenso conjunto de funções base. Esta base consiste de 12 funções tipo s , 6 funções tipo p e uma função d , contraídas para 5s4p1d para o átomo de carbono e 6s2p contraídas para 4s2p,

para o átomo de hidrogênio, num total de 165 funções gaussianas contraídas.

3.6.1 Simetria C_{2v}

Resultados para a geometria obtida através de um cálculo SCF, sem vínculos de simetria.

Figura 3.9: Energia total e geometria obtida para o Cpd - C_{2v} (SCF).

Nesta etapa efetuamos uma otimização do ciclopentadienil (Cpd) a um nível UHF (SCF) e obtivemos a configuração mostrada na figura 3.9, a saber C_{2v} , com suas respectivas distâncias internucleares. Na figura 3.10 mostramos os resultados para a geometria obtida através de um cálculo UMP2, com vínculos de simetria.

Efetuamos uma otimização do ciclopentadienil (Cpd) usando teoria de perturbação de Møller-Plesset até segunda ordem, MP2, e obtivemos a configuração C_{2v} , com suas respectivas distâncias internucleares. O *HOMO* (Highest Occupied Molecular Orbital) é basicamente constituído de orbitais *p* do carbono, e a simetria do estado fundamental do sistema é 2A_2 .

Figura 3.10: Energia total e geometria obtida para o Cpd - C_{2v} (MP2).

3.6.2 Simetria D_{5h}

Já no caso da simetria D_{5h} otimizamos o Cpd também mantendo vínculos de simetria, isto é, fixamos as ligações entre carbonos, C—C, serem todas iguais; assim como as distâncias C—H, entre carbono e hidrogênio, também serem todas iguais. Efetuamos uma otimização do ciclopentadienil (Cpd) a um nível de teoria de perturbação de Møller-Plesset até segunda ordem, MP2, também neste caso, e obtivemos a configuração mostrada na figura 3.11, a saber D_{5h} , com suas respectivas distâncias internucleares. As simetrias dos orbitais são: $\cdots (e_1'')^3$.

Abaixo, na tabela 3.13, apresentamos alguns resultados, por nós calculados, para as energias totais obtidas para várias distâncias internucleares. Os resultados obtidos nas Refs.: [66] e [69] para a simetria D_{5h} foram recalculados com nosso conjunto de funções base e analisados frente aos nossos resultados para as simetrias C_{2v} e D_{5h} .

Figura 3.11: Energia total e geometria para o Cpd - D_{5h} (MP2).

Tabela 3.13: Energia total (hartree) do Cpd para várias distâncias internucleares (Å). Simetrias C_{2v} e D_{5h}.

Simetria	Distância		Energia	
	C—C	C—H	SCF	UMP2
D _{5h} . [66]	1,4211	1,0940	-192,2305211	-192,8876994
D _{5h} . [69]	1,4190	1,0830	-192,2321761	-192,8887619
C _{2v} (SCF)	Ver Fig.: 3.9	Ver Fig.: 3.9	-192,2414931	-192,8970918
D _{5h} (UMP2)	1,4094	1,0804	-192,2300654	-192,8983738
C _{2v} (UMP2)	Ver Fig.: 3.10	Ver Fig.: 3.10	-192,2386432	-192,9040806

Estes resultados indicam que o estado fundamental do C₅H₅ em fase gasosa é um estado ²A₂ de simetria C_{2v}. A tabela 3.14 mostra um resumo das constantes rotacionais calculadas para o Cpd nas duas geometrias.

Tabela 3.14: Constantes rotacionais do C_5H_5 (em GHz).Em parênteses, resultados experimentais.^[66]

C_{2v}	D_{5h}	
9,803	8,991	(8,880)
8,545	8,991	(8,880)
4,454	4,495	(4,440)

Em seguida cálculos mais sofisticados foram realizados nestas geometrias para determinar aquela de menor energia. Neste caso conjuntos menores de funções base são necessários. Dois conjuntos distintos foram usados. O primeiro consiste de 5s4p para o carbono e 3s para o hidrogênio, conhecido como 6-311+G, totalizando 100 funções base e o segundo consiste de 4s3p1d/3s, conhecido como 6-311G*, num total de 105 funções base. Os resultados são mostrados na tabela 3.15.

Tabela 3.15: Energias totais (em hartree) para as duas bases utilizadas nos vários níveis do cálculo. A energia de estabilização (ΔE_{est}) é dada em eV.

	6-311+G			6-311G*		
	${}^2E_1''(D_{5h})$	${}^2A_2(C_{2v})$	ΔE_{est}	${}^2E_1''(D_{5h})$	${}^2A_2(C_{2v})$	ΔE_{est}
SCF	-192,1500493	-192,1560548	0,16	-192,2185547	-192,2250603	0,18
MP2	-192,5733974	-192,5894007	0,43	-192,8390517	-192,8535758	0,40
MP3	-192,6013023	-192,6159664	0,39	-192,8726907	-192,8857800	0,36
DQ MP4	-192,6086950	-192,6231023	0,39	-192,8734143	-192,8861182	0,35
SDQ MP4	-192,6174182	-192,6303375	0,35	-192,8830005	-192,8943207	0,31
MP4	-192,6359071	-192,6495808	0,37	-192,9116526	-192,9239046	0,33
CCSD	-192,6297265	-192,6375192	0,21	-192,8907583	-192,8981428	0,20
CCSD(T)	-192,6503644	-192,6581515	0,21	-192,9213563	-192,9286462	0,20

Os resultados obtidos com a base 6-311+G mostram que o estado 2A_2 da simetria C_{2v} é mais estável energeticamente que o estado ${}^2E_1''$ da simetria D_{5h} . A energia de estabilização varia entre 0,16 eV no nível SCF e 0,39 eV no nível MP3. No limite mais alto, CCSD(T), o estado 2A_2 é calculado ser mais estável que o estado ${}^2E_1''$ por 0,21 eV (1700 cm^{-1}). As contaminações de spin nos dois casos são de 1,040 e 0,912, respectivamente. Os resultados

obtidos com a base 6-311G* apresentam um comportamento similar, ou seja, novamente o estado 2A_2 da simetria C_{2v} é mais estável energeticamente que o estado ${}^2E_1''$ de simetria D_{5h} , com uma energia de estabilização variando de 0,18 eV no nível SCF, 0,36 eV ao nível MP3 e 0,20 eV no limite mais alto calculado, a saber, CCSD(T).

Nossos resultados,^[72] no mais alto nível considerado, parecem indicar, de forma conclusiva, que o Cpd é mais estável energeticamente na simetria C_{2v} que na simetria D_{5h} por 1600 cm^{-1} (0,16 eV).

3.7 Interação do Ciclopentadienil com o Nitrogênio Molecular

Figura 3.12: Representação pictórica da interação do Cpd com o nitrogênio molecular.

O complexo $N_2 \cdots C_5H_5$ é o sistema mais importante que consideramos nesta tese. Por um lado, isto ocorre por ser um sistema cuja caracterização experimental foi feita anteriormente. Por outro lado este é um sistema que do ponto de vista dos clusters de van der Waals tem uma dimensão grande.

Vários aspectos interessantes surgem na análise das forças intermoleculares. Por exemplo, como o N_2 não tem momento de dipolo permanente sua contribuição eletrostática para a interação começa com o momento quadrupolar. Já para o C_5H_5 as suas duas simetrias C_{2v} e D_{5h} devem ser consideradas. No caso mais simétrico, D_{5h} , igualmente o dipolo permanente é nulo.

Estas questões relacionadas com as forças eletrostáticas e induzidas serão discutidas. É interessante antecipar que a ligação do sistema, como veremos se dá através das forças de indução mas a estrutura geométrica do complexo é ditada pela interação eletrostática quadrupolo-quadrupolo^[73]. Em seções posteriores vamos estudar a interação $He \cdots C_5H_5$ e $Ne \cdots C_5H_5$. Neste caso a interação quadrupolar é ausente.

Há duas estruturas possíveis para o complexo $N_2 \cdots C_5H_5$ dependendo se o N_2 é perpendicular ou paralelo ao plano do C_5H_5 . Em adição vamos considerar o C_5H_5 em duas possíveis simetrias, C_{2v} e D_{5h} .

Vamos analisar inicialmente o caso em que o C_5H_5 está na simetria C_{2v} . Utilizamos um conjunto base de 211 funções, isto é, 12s6p1d contraídas para 5s4p1d tanto para o carbono como para o nitrogênio e um conjunto de 6s2p contraídas para 4s2p para o hidrogênio. Na tabela 3.16 apresentamos as energias por nós obtidas que são melhor representadas na curva de *Born-Oppenheimer* mostradas no gráfico da figura 3.13, isto é, para o nitrogênio molecular paralelo ao ciclopentadienil.

Tabela 3.16: Distância versus energia (em hartree) do centro de massa do Cpd (C_{2v}) com o centro de massa do $N_2(//)$.

Distância (Å)	SCF	MP2
3,00	-301,2094981750	-302,2062256028
3,25	-301,2134307920	-302,2078564080
3,30	-301,2138976652	-302,2079699998
3,40	-301,2146262999	-302,2080754547
3,45	-301,2149078643	-302,2080819835
3,50	-301,2151449045	-302,2080655307
3,60	-301,2155105762	-302,2079805902
3,75	-301,2158589635	-302,2077693911
4,00	-301,2161168314	-302,2073228959
4,50	-301,2161636477	-302,2064878872

No caso do dímero perpendicular (ou, *T-shaped*) obtivemos os seguintes valores:

Tabela 3.17: Distância versus energia (em hartree) do centro de massa do Cpd (C_{2v}) com o centro de massa do $N_2(-|-)$.

Distância (Å)	SCF	UMP2
3,445	-301,2104478091	-302,2052336118
3,450	-301,2105282707	-302,2052722901
3,455	-301,2106074741	-302,2053100689
3,460	-301,2106854501	-302,2053469554
3,465	-301,2107622123	-302,2053833945
3,470	-301,2108377858	-302,2054186227
3,565	-301,2120699014	-302,2059471033
4,535	-301,2154532427	-302,2060453415
4,600	-301,2154851037	-302,2059894407
5,035	-301,2156072570	-302,2056955070
6,035	-301,2157036996	-302,2052936516

Figura 3.13: Curva de potencial para o complexo $N_2 \cdots Cpd$ (C2v) com a molécula de nitrogênio paralela ao plano do Cpd.

As figuras 3.13 e 3.14 mostram a curva de energia potencial $N_2 \cdots C_5H_5$ onde o C_5H_5 está fixo na simetria C_{2v} e o N_2 está paralelo ou perpendicular ao seu plano. Vamos analisar a interação quadrupolo-quadrupolo. No caso do dímero de benzeno é sabido que o termo responsável pela configuração geométrica mais estável é o termo de interação quadrupolo-quadrupolo^[74]. Em assim sendo verificamos que no nosso caso este termo também é o responsável pela molécula de nitrogênio se encontrar preferencialmente na forma paralela e não na forma T (*"T-shaped structure"* assim designada na literatura), pois, no primeiro caso a contribuição à energia de interação é atrativa enquanto no segundo ela é repulsiva. Isto, é claro, levando em conta a orientação relativa dos dois sistemas. Na tabela 3.18, apresentamos os resultados por nós obtidos para os momentos quadrupolares e polarizabilidades no nível SCF.

Vamos agora examinar melhor a interação quadrupolar, segundo a figura 3.15,

onde, A_{xx} e B_{xx} são na verdade os momentos de quadrupolos Θ_{zz} dos sistemas A e B,

Figura 3.14: Curva de Potencial para o complexo $N_2 :: Cpd$ (C2v) com a molécula de nitrogênio perpendicular ao plano do Cpd.

como discutido anteriormente.

No nosso caso temos que $A_{xx} = \Theta_{xx}$ para o ciclopentadienil e $B_{xx} = \Theta_{zz}$ no nitrogênio molecular; haja visto que, o cálculo para este último sistema foi feito tomando-se o eixo da molécula como sendo o eixo $0z^7$. Estes são os valores de quadrupolo a serem utilizados nas equações abaixo.

Tabela 3.18: Componentes da polarizabilidade ($\text{\AA}^3$) e Momento de quadrupolo (Debye. $\text{\AA}$).

Sistema	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	Θ_{xx}	Θ_{yy}	Θ_{zz}
N_2 (44 CGTO'S)	1,145	1,145	2,228	-0,769	-0,769	1,539
N_2 (46 CGTO'S)	1,121	1,121	2,048	-0,809	-0,809	1,618
Cpd - C_{2v} (211 CGTO'S)	9,621	10,911	6,164	-2,044	-5,080	7,124
CPd - D_{5h} (204 CGTO'S)	7,671	9,008	5,577	-2,044	-9,67	11,70

⁷Ver figura 3.4, por exemplo.

Figura 3.15: Representação da interação quadrupolar.

Relembrando a expressão para a interação eletrostática quadrupolar, temos que

$$\Phi_{ab}^{(\Theta,\Theta)} = +\frac{3\Theta_a\Theta_b}{4r^5} \left[\frac{1 - 5\cos^2\theta_a - 5\cos^2\theta_b - 15\cos^2\theta_a\cos^2\theta_b + 2[\sin\theta_a\sin\theta_b\cos(\phi_a - \phi_b) - 4\cos\theta_a\cos\theta_b]^2}{2} \right]$$

Desta forma, encontramos para a forma paralela, a forma (a) da figura 3.12, que

$$\Phi_{ab}^{(\Theta,\Theta)} = +\frac{9\Theta_a\Theta_b}{4r^5}$$

e para a forma T-shaped, a forma (b) da figura 3.12,

$$\Phi_{ab}^{(\Theta,\Theta)} = -\frac{3\Theta_a\Theta_b}{r^5}$$

Mas, como os momentos quadrupolares Θ_{xx} do Cpd e Θ_{zz} do N_2 tem sinais contrários, a contribuição eletrostática é atrativa no caso (a) e repulsiva no caso (b), isto é, a interação eletrostática quadrupolo-quadrupolo é quem determina a geometria mais estável.

Na tabela 3.19 mostramos os nossos resultados para a energia de ligação do $N_2 \cdots C_5H_5(C_{2v})$ na configuração paralela. A energia obtida no nível MP2 é de 690 cm^{-1} . Correção de BSSE e energia de ponto zero são importantes reduzindo este valor para 395 cm^{-1} em boa concordância com o valor estimado experimentalmente de 434 cm^{-1} .

A figura 3.16 mostra a curva de potencial para o caso em que o Cpd está na simetria D_{5h} e a molécula de nitrogênio paralela ao plano do Cpd. Finalmente a figura 3.17 sintetiza os resultados obtidos para a estrutura e energia de ligação do $N_2 \cdots C_5H_5$.

Figura 3.16: Curva de potencial para o complexo $N_2 \cdots Cpd (D_{5h})$ com a molécula de nitrogênio paralela ao plano do Cpd.

Tabela 3.19: Cálculo da energia de interação $\{E_{lig} \text{ (cm}^{-1})\}$ do complexo de van der Waals $\text{N}_2 \cdots \text{C}_5\text{H}_5$ na configuração (a) da figura 3.12.

	C_{2v}	D_{5h}
Dos gráf. (Figs.: 3.13, 3.16)	690,0	805,0
Corr. de BSSE - CP	224,0	520,0
Energia de Pt ² . Zero	71,0	35,0
Total	395,0	250,0
Exper. ^[1]		434,0

Figura 3.17: Simetria do Cpd; distância internuclear de equilíbrio e energia total do complexo $\text{N}_2 \cdots \text{Cpd}$.

A estrutura C_{2v} é mais estável que a estrutura D_{5h} por 0,16 eV. Este valor, como se pode esperar, não difere muito do valor de 0,20 eV calculado para o Cpd isolado. Na realidade este valor é também 0,16 eV quando calculado com o mesmo conjunto de 211 funções base.

3.7.1 Interação do Ciclopentadienil com Duas Moléculas de Nitrogênio

Os resultados obtidos para o $\text{Cpd} \cdots \text{N}_2$ se encontram em boa concordância com o que é conhecido experimentalmente, onde o Cpd é vaporizado em atmosfera de N_2 .

É interessante notar que, embora só conhecemos resultados experimentais para o complexo $\text{Cpd} \cdots \text{N}_2$, nossos resultados indicam que seria também possível a existência do sistema $\text{N}_2 \cdots \text{Cpd} \cdots \text{N}_2$, conforme figura 3.18.

Figura 3.18: Representação pictórica da interação do Cpd com duas moléculas de nitrogênio.

De fato, como mostra a tabela 3.20, este sistema é estável. Os resultados da tabela foram obtidos usando-se uma estrutura simétrica e indicam que este sistema é estável com uma distância intermolecular $\text{Cpd} \cdots \text{N}_2$ de cerca de $3,4 \text{ \AA}$, com uma energia de estabilização adicional que nós estimamos ser da ordem de poucas centenas de cm^{-1} .

Certamente, este sistema poderia ser estudado por nós com bastante mais detalhes. Entretanto, gostaríamos apenas de salientar a sua possível estabilidade diante da inexistência de resultados experimentais.

Tabela 3.20: Distância (em Å) versus energia (em hartree) para a interação do supersistema $N_2 \cdots C_5H_5 (C_{2v}) \cdots N_2$.

Distância	SCF	MP2
3,0	-410,1772842190	-411,5085021633
3,40	-410,1876304607	-411,5121219690
3,45	-410,1881953569	-411,5120964625

3.8 Interação do Ciclopentadienil com os Átomos de Hélio e Neônio

Na seção anterior verificamos que o complexo $N_2 \cdots \text{Cpd}$ é estável por interações que são dominadas pelo termo de dispersão e que a estrutura mais estável pode ser entendida por considerações da interação eletrostática quadrupolo-quadrupolo.

Os casos que trataremos nesta seção são $\text{He} \cdots \text{Cpd}$ e $\text{Ne} \cdots \text{Cpd}$. Como nem o He nem o Ne tem dipolo permanente ou quadrupolo permanente suas contribuições ao potencial de interação são apenas com os momentos induzidos. Assim os aspectos estruturais existentes no caso anterior não se manifestam. Vamos considerar as configurações estruturais mostradas na figura 3.19; como pode ser esperado a configuração (c), mostrada na figura, será a mais estável, entretanto, as outras estruturas não devem ser descartadas *a priori*.

Como o He e Ne não dão contribuições eletrostáticas para o potencial de interação, as contribuições induzidas de dispersão serão novamente, as mais importantes. Neste sentido é interessante observar que a polarizabilidade do He, por exemplo, é cerca de 7 vezes menor que a polarizabilidade da molécula N_2 , e conseqüentemente esperamos uma grande diminuição da energia de ligação do $\text{He} \cdots \text{Cpd}$ comparado ao $N_2 \cdots \text{Cpd}$.

Figura 3.19: Interação entre o Cpd e o átomo de hélio ou neônio em algumas prováveis configurações estruturais.

3.8.1 $\text{He} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$

De forma a estabelecer a estrutura mais estável do complexo $\text{He} \cdots \text{Cpd}$ realizamos cálculos no nível MP2 das curvas de potencial nas cercanias dos respectivos mínimos. Em todos os casos considerados (figura 3.19) encontramos um mínimo na respectiva curva de potencial. A tabela 3.21 resume os resultados encontrados para as distâncias intermoleculares e suas energias relativas. Estas energias não são ainda as energias de ligação, que discutiremos posteriormente. Elas são apenas energias relativas ao caso mais estável que corresponde ao complexo $\text{He} \cdots \text{Cpd}$ com o átomo de He localizado a cerca de $\sim 3,3 \text{ \AA}$ acima do centro do plano do Cpd. De um modo geral estas energias são muito próximas. Suas estabilidades relativas são muito próximas e suas energias de ligação, consequentemente, não diferem muito. Neste caso, vamos considerar a seguir apenas a circunstância com o

He no centro acima do plano do Cpd.

Figura 3.20: Curva de potencial para a interação He ... Cpd.

Para a realização destes cálculos utilizamos um conjunto de funções base constituído de 179 CGTO'S. Sendo, para o carbono 5s4p1d, para o hidrogênio, 4s2p e finalmente para o hélio, 5s3p1d.

A figura 3.20 mostra a curva de potencial da interação He ... Cpd calculada no nível MP2. O mínimo em $\sim 3,3$ Å se situa energeticamente apenas 37 cm^{-1} abaixo do limite dos monômeros separados He + Cpd nos seus respectivos estados fundamentais. Este pequeno valor para a energia de ligação é de certa forma esperado pois a polarizabilidade do He é muito pequena, assim dando uma contribuição muito pequena para a energia de dispersão. Na realidade, a existência deste complexo deve ser questionada. A energia do ponto zero vibracional correspondente à curva de potencial da figura 3.20 adicionada à

correção de BSSE são estimadas serem superiores a este valor de 37 cm^{-1} .

Assim sendo, no melhor nível de cálculo realizado nesta tese obtemos um sistema não ligado.

Considerando que MP2 deve obter tipicamente 80% da energia de ligação não se deve esperar um estado ligado mesmo em níveis mais altos de correlação. Entretanto, a possível influência nos resultados de uma melhora no conjunto de funções base é mais difícil prever. De qualquer forma, prevemos que o complexo $\text{He} \cdots \text{Cpd}$, se ligado, deve ser muito fraco energeticamente. No sistema semelhante $\text{He} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ a energia de ligação é prevista ser inferior a 60 cm^{-1} .^[74] Como a polarizabilidade do benzeno é cerca de 15% a 20% maior que a polarizabilidade do ciclopentadienil, um possível limite para a energia de estabilização do $\text{He} \cdots \text{Cpd}$ seria em torno de 40 a 50 cm^{-1} . O resultado obtido aqui de 37 cm^{-1} é compatível com este prognóstico. Entretanto, outros fatores sendo considerados, como discutido acima, parecem indicar que o sistema não é estável.

Tabela 3.21: Distâncias de equilíbrio e energias relativas (cm^{-1}) para as quatro configurações estudadas para o hélio conforme mostra a figura 3.19.

Sistema	Distância (Å)	Energia
(a)	3,4	30,4
(b)	3,5	53,7
(c)	3,3	0,0
(d)	3,6	50,7

3.8.2 $\text{Ne} \cdots \text{C}_5\text{H}_5$

Uma situação diferente pode ocorrer com o sistema $\text{Ne} \cdots \text{Cpd}$. A polarizabilidade do Ne é cerca de 3 vezes maior que a polarizabilidade do He. Assim, uma análise de polarizabilidades como feita acima parece indicar que este complexo seria estável. A energia de ligação do sistema semelhante $\text{Ne} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ tem sido calculada^[75] entre 80 cm^{-1} e 160 cm^{-1} , mostrando que uma análise de polarizabilidades é razoável.

De forma semelhante ao caso $\text{He} \cdots \text{Cpd}$ realizamos cálculos para o complexo $\text{Ne} \cdots \text{Cpd}$ na simetria mais estável onde o Ne se situa num eixo perpendicular ao centro do

Figura 3.21: Curva de potencial para o complexo Ne ... Cpd.

plano do Cpd. Neste caso o nosso conjunto base é constituído de 233 funções base. Para o ciclopentadienil, mantivemos a mesma base e para o neônio utilizamos o conjunto assim contraído, 14s9p7d6f / 9s6p5d3f. A figura 3.21 mostra a curva de potencial da interação Ne ... Cpd ao longo deste eixo. O mínimo em $\sim 3,0$ Å se situa energeticamente cerca de 400 cm^{-1} abaixo do limite dos monômeros separados. Estes valores são compatíveis com nossa análise anterior ainda que a energia de ligação aparente ser majorada. Neste estágio é importante considerar as duas correções: BSSE e energia de ponto zero.

A energia do ponto zero vibracional é estimada através da aproximação harmônica considerando os dois corpos Ne e Cpd. O resultado é de $\sim 50\text{ cm}^{-1}$. Já para a energia do BSSE, utilizando o método de counterpoise previamente discutido, obtemos um erro total de $\sim 250\text{ cm}^{-1}$. Desta forma concluímos que o complexo Ne ... Cpd é estável por $\sim 100\text{ cm}^{-1}$, estando o Ne cerca de 3,0 Å acima do centro do plano do Cpd, como mostra

a figura 3.22.

Figura 3.22: Representação pictórica da interação do Cpd com um átomo de neônio.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Forças intermoleculares é um tópico de grande importância que desempenha um papel fundamental em diversas áreas da Física, Química e Biologia Molecular. Nos últimos anos o interesse neste tópico cresceu bastante. Por um lado isto se deve ao desenvolvimento teórico e computacional, hoje disponível, que permite estudar sistemas moleculares fracamente ligados. Por outro lado, os avanços recentes em técnicas experimentais para produção e caracterização de clusters moleculares tem sido marcantes. Vaporização a laser combinado com técnicas de 'jet cooling' tem produzido uma grande variedade de clusters moleculares. A compreensão da estabilização destes clusters é um interessante desafio teórico. Assim, estes clusters formam interessantes sistemas para análise das forças intermoleculares. Mais do que uma boa concordância numérica, que é sempre importante, nestes estudos se busca uma racionalização do papel das diferentes contribuições das forças intermoleculares.

Neste espírito, os sistemas estudados nesta tese formam uma interessante família onde as diferentes contribuições intermoleculares desempenham papéis complementares para a compreensão do complexo intermolecular.

De um modo geral, interesse maior está associado a sistemas neutros e apolares onde as interações de carga e dipolo são inexistentes. Assim as contribuições eletrostáticas advêm de multipolos superiores. Tais clusters devem sua ligação às chamadas forças de van der Waals que tem sua origem nos momentos induzidos. Mais especificamente, os

sistemas estudados aqui podem ser caracterizados por interação de van der Waals. Neste caso a interação se dá entre os dipolos induzidos e esta interação é conhecida como força de dispersão de London e é sempre atrativa.

No sistema $N_2 \cdots C_5H_5$ notamos que a ligação deste complexo se deve à força de dispersão de London. Entretanto a interação eletrostática do tipo quadrupolo-quadrupolo pode ser atrativa ou repulsiva dependendo da orientação dos monômeros. Em outras palavras, a ligação $N_2 \cdots C_5H_5$ se dá através da força de dispersão de London mas a estrutura geométrica mais estável é entendida considerando a interação quadrupolar.

No caso dos complexos $He \cdots C_5H_5$ e $Ne \cdots C_5H_5$ nota-se a ausência da interação quadrupolar. Na verdade todos os momentos multipolares permanentes são nulos. As forças de indução envolvendo momentos multipolares permanentes do C_5H_5 com momentos induzidos do He ou Ne são muito pequenas. Estas interações são portanto dominadas pela força de dispersão de London. No caso $He \cdots C_5H_5$ encontramos que este complexo possivelmente não é ligado ou é ligado por uma energia inferior a 50 cm^{-1} . Já no caso $Ne \cdots C_5H_5$ a interação é suficiente para criar um complexo estável. Nossa melhor estimativa é de uma energia de ligação de cerca de 100 cm^{-1} .

Os estudos realizados nesta tese são também de importância em um outro contexto. A compreensão da estrutura de líquidos e de efeitos de solvente passa necessariamente por uma compreensão detalhada das forças intermoleculares envolvidas.

É nosso interesse continuar estudando as forças intermoleculares e seu papel na formação de clusters moleculares. Nesta direção pretendemos estudar o efeito destas forças nas propriedades e espectroscopia moleculares.

Bibliografia

- [1] Sun, S., Bernstein, R., J. Chem Phys. **103**, 4447 (1995).
- [2] Hirschfelder, J. O., Curtiss, R. F., Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
- [3] Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B., Wakeham, W. A. *Intermolecular Forces* Clarendon Press-Oxford, New York (1987).
- [4] Hobza, P., Zahradník, R. *Intermolecular Complexes: The Role of van der Waals System in Physical Chemistry and Biodysciplines*, Elsevian, Amsterdan (1988).
- [5] Huzinaga, S., Comp. Phys. Rep. **2** (1985).
- [6] Lucretius. *On the nature of the universe* (Transl. R. Latham). Penguin Books, London (1951)
- [7] Bernoulli, D. *Hydrodinamica, Sive de Vivibus et Motibus Fluidorum Commentarii*. Section Decima 'De affectionibus atque motibus fluidorum elasticorum, praecipue autem aeris,' pg. 200. Argentorati, Sumptibus Johannes Reinholdi Dulseckeri (1738). English translation in Brush, S. G. *Kinetic Theory* Vol. I. Pergamon, London (1965).
- [8] Clausius, R. Ann Phys. **79**, 368 (1850). *ibid*, **100**, 353 (1857). *ibid*, **105**, 239 (1858).
- [9] Maxwell, J. C. Phil. Mag. **19**, 19 (1860). *ibid*, **20**, 21 (1860)., Phil. Trans. Roy. Soc. **157**, 49 (1867).

- [10] Boltzmann, L. Sitz. Akad. Wiss., Wien **66**, 275 (1872).
- [11] Boscovich, P. R. J., *Elementorum Universae Matheseos*. Venetiis: Antonium Perlini (1757).
- [12] van der Waals, J. D., Tese de doutorado, Leiden (1873).
- [13] Born, M., Huang, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Apêndice VII, Oxford, Clarendon Press (1954).
- [14] London, F. Z. Phys. Chem. (B) **11**, 222 (1930).
- [15] Drude, P. K. L. *The Theory of Optics*. Longman, London (1933).
- [16] Le Fèvre, R. J. W. *Dipole moments*. Methuen, London (1953); McClellan, A. L. *Table of Experimental Dipole Moments*, Heineman Co., San Francisco (1963); Nelson, R. D., Lide, D. R., Mayolt, A. A. *Selected Values of Dipole Moments*, N. B. S. Data Reference Series **10**, (1967).
- [17] P. Appl. Chem. **2**, 717 (1972). *ibid*, **51**, 1 (1979); Cohen, E. R., Taylor, B. N., The 1986 *Adjustment of the Fundamental Physical Constants*, CODATA, Bulletin, Pergamon: Elmsford, NY, (1986); Weast, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Company, Boca Raton, FL, (1980).
- [18] London, F. Z. Phys. **63**, 245 (1930).
- [19] Feynman, R. P., Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [20] Buckingham, A. D., Advan. Chem. Phys. **12**, 107 (1967).
- [21] Townes, C. H., Dousmanis, G. C. White, R. L., Schwarz, R. F. Discuss. Faraday Soc. **19**, 56 (1955).
- [22] Akhmodzhanov, R., Gransky, P. V., Bulanin, M. O. Can J. Phys. **54**, 519 (1976).

- [23] Cohen, E. R., Birnbaum, G. J. Chem. Phys. **66**, 2443 (1977).
- [24] Bridge, N. J., Buckingham, A. D. Proc. Roy. Soc. **295A**, 334 (1966).
- [25] Boyle, L. L., Buckingham, A. D., Disch, R. L. Dummur, D. A. J. Chem. Phys. **45**, 1318 (1966).
- [26] Amos, R. D. Mol. Phys. **38**, 33 (1979).
- [27] Ditchburn, R. W. *Light*. Blackie, London (1933).
- [28] Pauling, L., Wilson, E. B., *Introduction to Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, New York (1935).
- [29] Margenau, H. J. Chem. Phys. **6**, 896 (1938).
- [30] Hornig, J. F., Hirschfelder, J. O. J. Chem. Phys. **20**, 1812 (1952).
- [31] Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Clarendon Press, Oxford (1932).
- [32] Dalgarno, A. Advan. Phys. **11**, 281 (1962).
- [33] Hirschfelder, J. O., Brown, W. B., Epstein, S. T. Advan. Quantum Chem. **1**, 256 (1964).
- [34] Karplus, M., Kolker, H. J. Chem. Phys. **41**, 3955 (1964).
- [35] Dalgarno, A., Victor, G. A. Proc. Roy. Soc. **A291**, 291 (1966).
- [36] Margenau, H. Rev. Mod. Phys. **11**, 1 (1939).
- [37] Wells, B. H., Wilson, S. Mol. Phys. **50**, 1295 (1983).
- [38] Schmidt, M. W., Ruedenberg, K. J. Chem. Phys. **71**, 3951 (1979).

- [39] Boys, S. F., Bernardi, F. *Mod. Phys.* **19**, 553 (1970). Veja também, Liu, B. McLean, A. D. J. *Chem. Phys.* **59**, 4557 (1973).
- [40] Cook, D. B., Sordo, T. L., Sordo, J. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 185 (1990).
- [41] Cook, D. B., Sordo, L. A., Sordo, T. L. *Int. J. Quant. Chem.* **48**, 375 (1993).
- [42] Noga, J., Vibók, A. *Chem. Phys. Lett.* **180**, 1141 (1991).
- [43] van Duijneveldt, F. B., van Duijneveldt-van de Rijdt, G. C. M., van Lenthe, J. H. *Chem. Rev.* **94**, 1885 (1994).
- [44] Gutowski, M., Verbeek, J., van Lenthe, J. H., Chalasinski, G. *Chem. Phys.* **111**, 271 (1987).
- [45] Gutowski, M., van Duijneveldt, F. B., Chalasinski, G., Piela, L. *Mol. Phys.* **61**, 233 (1987).
- [46] Gutowski, M., Chalasinski, G. *J. Chem. Phys.* **98**, 5540 (1993).
- [47] Bartlett, R. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981); *J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1989); Wilson, S. *Electron Correlation in Molecules*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [48] Jorgensen, P., Simons, J., *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1981).
- [49] Møller, C., Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [50] Raghavachari, K. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 615 (1991).
- [51] Knowles, P. J., Somasundram, K., Handy, N. C., Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **113**, 8 (1985).
- [52] Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand, London (1950); *II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton, New York (1945).

- [53] Sadlej, J. Rowland, B., Devlin, J. P., Buch, V. J. Chem. Phys. **102**, 4804 (1995).
- [54] Moncrieff, D., Wilson, S. Mol. Phys. **85**, 103 (1995).
- [55] Bridge, N. J., Buckingham, A. D. Proc. R. Soc. London, Ser. A **295**, 334, (1966).
- [56] Liu, B., McLean, A. D. Rev. Mod. Phys. **48**, 593 (1976).
- [57] Lowther, G. D., Meath, W. J Mol. Phys. **33**, 1155 (1977).
- [58] Chiles, R. A., Dykstra, C. E. J. Chem. Phys. **74**, 4544 (1981).
- [59] Collins, J. R., Gallup, G. A. Mol. Phys. **49**, 871 (1983).
- [60] Tatewaki, H., Tanaka, K., Ohno, Y., Nakamura, T. Mol. Phys. **53**, 233 (1984).
- [61] Senff, U. E., Burton, P. G. J. Phys. Chem. **89**, 797 (1985).
- [62] Gutowski, M., van Lenthe, J. H., Verbeek, J., van Duijneveldt, F. B., Chalasinski, G. Chem. Phys. Lett. **124**, 370 (1986).
- [63] Sauer, J., Hobza, P., Carsky, P., Zahradnik, R. Chem. Phys. Lett. **134**, 553 (1987).
- [64] Chalasinski, G., Funk, D., Simons, J., Breckenridge, W. H. J. Chem. Phys. **97**, 3569 (1987).
- [65] Dierksen, G. H. F., Sadlej, A. J. Mol. Phys. **59**, 889 (1986).
- [66] Yu, L., Williamson, J. M., Miller, T. A. Chem. Phys. Lett. **162**, 431 (1989).
- [67] Yu, L., Foster, S. C., Williamson, J. M., Heaven, M. C., Miller, T. A. J. Phys. Chem. **92**, 4263 (1988).
- [68] Borden, W. T., Davidson, E. R. J. Am. Chem. Soc. **101**, 3771 (1979); Meyer, R., Grof, F., Ha, T., Gunthard, H. H. Chem Phys. Lett. **66**, 65 (1979).

- [69] Yu, L., Cullin, D. W., Williamson, J. M., Miller, T. A. J. Chem. Phys. **95**, 804 (1991).
- [70] Thrush, B. A. Nature **178**, 155 (1956); Porter, G., Ward, B. Proc. R. Soc. London, **A303**, 134 (1968).
- [71] Liebling, G. R., McConnell, H. M. J. Chem. Phys. **42**, 3931 (1965).
- [72] Cunha, C., Canuto, S., em preparação.
- [73] Cunha, C., Canuto, S. Submetido ao Phys. Rev. A.
- [74] Hobza, P., Selzle, H. L., Schlag, E. W. Cem. Rev. **94**, 1767 (1994).
- [75] Klopper, W., Lüthi, H. P. J. Chem. Phys. **101**, 9747 (1994).