



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS -GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Estudo computacional das interações intermoleculares do tipo O-H \cdots π em pequenos complexos com água

Murillo Halo Queiroz de Oliveira

Instituto de Química

Universidade Federal da Bahia

Salvador - BA, 2022



Estudo computacional das interações intermoleculares do tipo O-H... π em pequenos complexos com água

Murillo Halo Queiroz de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Co-orientador: Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, sob orientação do Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Salvador – BA, 2022

Queiroz, Murillo H.

Estudo computacional das interações intermoleculares do tipo O-H... π em pequenos complexos com água/ Murillo Halo Queiroz de Oliveira - Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2022.

123 páginas.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

Orientador: Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno.

Co-orientador: Dr. Tiago Vinícius Alves.

1. Hidrocarbonetos Aromáticos.
2. Microhidratação.
3. Teoria do Funcional da Densidade.
4. Propriedades Moleculares.

I. Moreno, Roberto Rivelino. II. Alves, Tiago Vinícius. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química IV.

UFBA / IQ / 2022

“Life is a relationship among molecules”

Linus Pauling.

Dedico esse trabalho a todos que bravamente tentaram fazer ciência no contexto da realidade brasileira durante o período da pandemia de COVID-19

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde que me foi dada gratuitamente sem a qual nada eu realizaria.

Ao professor Roberto Rivelino pela confiança, amizade, forte orientação e pelo seu exemplo dedicação a Ciência.

Aos meus pais, Lilian e Edvan e ao meu irmão, Edvan Lucas, pelo apoio incondicional em todas as etapas da minha trajetória.

A minha noiva, Alexia, pelo seu amor, paciência e compreensão.

Ao meu tio Sérgio (*in memorian*), que tanto me viu estudar.

Aos professores Tiago e Mateus pelas discussões e pelo aprendizado proporcionado nesse período que em muito contribuíram para este trabalho.

A Eliete, pelo suporte e estadia em Salvador

A Neicátia e ao Rafael pela confiança e suporte.

Aos amigos Juliana e Diego pelo apoio e amizade.

Aos colegas do LATEC-UFBA, em especial a Joel, por todas as discussões em Química Teórica e pelo ambiente criativo.

Ao grupo GSUMA do Instituto de Física da UFBA por disponibilizar o recurso computacional.

A CNPq pelo recurso financeiro.

RESUMO

O estudo de sistemas intermoleculares fracamente ligados, envolvendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e aglomerados de água tem aberto novas perspectivas para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação de agregados em regiões interestelares. Em especial, para a compreensão do processo inicial de formação de gelo em nuvens moleculares frias. Nesta dissertação, investigamos três complexos intermoleculares de água com moléculas aromáticas: (i) benzeno-água; (ii) naftaleno-dímero de água; e (iii) acenaftileno-trímero de água. Utilizamos como procedimento teórico métodos *ab initio* e a teoria do funcional da densidade (DFT). Inicialmente, a fim de estabelecer uma metodologia apropriada para o problema, realizamos um *benchmark* para o sistema benzeno-água. Neste caso, empregamos diferentes funcionais da densidade, contendo correções de dispersão (DFT-D) e com energia de troca não-local (HMDFT), combinados com bases atômicas contendo funções de polarização e difusas. Nossos resultados foram comparados com aqueles obtidos via métodos perturbativos. Subsequentemente, estudamos os aspectos geométricos, energéticos, vibracionais e parâmetros cinéticos dos sistemas naftaleno-dímero de água e acenaftileno-trímero de água com DFT-D e HMDFT. Nossos objetivos consistiram em investigar a mobilidade estrutural de pequenos agregados de água na presença de HAPs, avaliar o impacto das interações formadas nas propriedades moleculares (e. g., momento dipolar, espalhamento Raman de modos fundamentais) e avaliar a cinética reorientacional desses complexos.

ABSTRACT

The study of weakly bound intermolecular systems involving polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) and water agglomerates has opened new perspectives for a better understanding of the mechanisms of formation of aggregates in interstellar regions. In the special, for the understanding of the initial process of ice formation at cold molecular clouds. In this dissertation, we investigate three intermolecular complexes of water with aromatic molecules: (i) benzene-water 1:1, (ii) naphthalene-water dimer; and (iii) acenaphthylene-water trimer. We use as a theoretical procedure *ab initio* methods and density functional theory (DFT). Initially, to establish an appropriate methodology for the problem, we carried out one *benchmark* for the benzene-water system. In this case, we employ different density functionals containing dispersion corrections (DFT-D) e with non-local exchange energy (HMDFT), combined with atomic bases containing polarization and diffuse functions. Our results were compared with these obtained via perturbative methods. Subsequently, we studied geometric, energetic, vibrational aspects and kinetic parameters of the naphthalene-water dimer and acenaphthylene-water trimer with DFT-D and HMDFT. Our targets have consisted of investigating the structural mobility of small water aggregates in the presence of PAH's, evaluate the impact of the formed interaction in molecular properties (e.g dipole moment, Raman scattering of the fundamental modes) and evaluate the reorientational kinetics of these complexes.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	12
CAPÍTULO 2 – TEORIA E MÉTODOS COMPUTACIONAIS	16
2.1 O PROBLEMA QUÂNTICO MOLECULAR E A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER..	16
2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	17
2.3 MÉTODO HARTREE-FOCK.....	18
2.4 MÉTODOS PÓS-HARTREE-FOCK.....	20
2.4.1 MÉTODOS VARIACIONAIS	20
2.4.2 MÉTODOS PERTURBATIVOS	20
2.4.3 A INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS	23
2.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	25
2.5.1 DFT E INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS.....	27
2.6 CONJUNTOS DE BASES ATÔMICAS	28
2.6.1 ERRO DE SUPERPOSIÇÃO DE BASES	30
2.7 O MOVIMENTO DOS NÚCLEOS ATÔMICOS	31
2.8 - INTERAÇÕES INTERMOLECULARES.....	34
2.9. CONCEITOS ELEMENTARES DA CINÉTICA QUÍMICA.....	41
CAPÍTULO 3 - APLICAÇÕES, RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1. BENZENO-ÁGUA 1:1	49
3.2. NAFTALENO-DÍMERO DE ÁGUA	64
3.3. ACENAFTILENO-TRÍMERO DE ÁGUA.....	83
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICE	117

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1. Emissão infravermelha na formação da nuvem interestelar de Orion. Imagem cortesia da NASA	13
Figura 2. Orbitais moleculares canônicos interagentes no dímero de água.....	35
Figura 3. Representação do dímero de água em perspectiva.....	37
Figura 4. Trímero de água em perspectiva.	38
Figura 5: Interação e mistura de orbitais moleculares por meio de varios componentes de interação intermolecular.	41
Figura 6. Estrutura arbitrária do complexo benzeno-água 1:1.	50
Figura 7. Geometrias otimizadas do complexo benzeno-água	51
Figura 8. Modos intermoleculares de vdW do complexo benzeno-água	61
Figura 9. Geometrias otimizadas dos complexo formados entre o naftaleno e dímero de água.....	65
Figura 10. Geometria otimizada dos estados de transição encontrados para o complexo intermolecular formado entre o naftaleno e dímero de água	66
Figura 11. Espectros infravermelho dos complexos formados entre o dímero de água e a molécula de naftaleno.....	72
Figura 12. Espectros Raman calculados para os complexos formados entre naftaleno eo dímero de água em diferentes níveis	76
Figura 13. Reorientação do dímero de água sobre a molécula de naftaleno	79
Figura 14. “Arrhenius plot” para a reorientação do dímero de água sobre a molécula de naftaleno	81
Figura 15. Geometrias otimizadas dos complexos acenaftileno -trímero de água	85
Figura 16. Espectros infravermelhos dos complexos Ace... (H ₂ O) ₃	95
Figura 17. Espectros Raman calculados para os complexos Ace... (H ₂ O) ₃	99
Figura 18. Perfis energéticos da cinética de inversão de inversão de ligação O-H.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Funcionais de densidade e bases empregados no <i>Benchmark</i>	47
Tabela 2. Parâmetros geométricos otimizados do complexo benzeno-água 1:1 e da água ligada (distância in Å and ângulos em graus) nos diferentes níveis.....	53
Tabela 3. Valores calculados dos momentos dipolo (em D) para a água isolada e para o complexo benzeno-água.....	55
Tabela 4. Energias de complexação, relaxação e corrigida pelo <i>counterpoise</i>	58
Tabela 5. Modos vibracionais calculados e shifts ($\Delta v_j = v_{jbw} - v_{jw}$) da água ligada após a complexação.....	62
Tabela 6.	63
Tabela 7. Parâmetros geométricos das moléculas de água ligadas.....	67
Tabela 8. Energias calculadas (kcal/mol) para os complexos formados entre o naftaleno e o dímero de água.....	68
Tabela 9. Energias de interação e fragmentação da energias (kcal/mol) calculadas para os complexos formados entre o naftaleno e o dímero de água.....	69
Tabela 10. Modos vibracionais de estiramento calculados do dímero de água ligado...	70
Tabela 11. Intensidades Raman calculadas (A_n) e razões de despolarização para a luz polarizada (ρ_p) e luz natural (ρ_n) para os complexos formados entre o dímero de água e a molécula de naftaleno.....	76
Tabela 12. Energias relativas calculadas (kcal/mol) entre os reagentes e produtos.....	78
Tabela 13. Constantes TST de velocidade térmicas (s^{-1}) no sentido direto (k) e sentido inverso (k-1) da reorientação do dímero de água sobre a molécula de naftaleno.....	80
Tabela 14. Constantes de equilíbrio (adimensionais) na direção direta da reorientação do dímero de água na molécula de naftaleno.....	82
Tabela 15. Diferenças nos efeitos de cooperatividade líquida entre os complexos Ace-(H ₂ O) ₃ e (H ₂ O) ₃	86
Tabela 16. Valores calculados de momentos de dipolo (em D) para um trímero de água isolado e os complexos, e constantes rotacionais (em MHz) apenas para o complexo..	88
Tabela 17. Energia de interação, erro de superposição do conjunto de base e decomposição de energia (kcal / mol) obtidos para os complexos Ace-(H ₂ O) ₃	89
Tabela 18. Frequências vibracionais calculadas (cm ⁻¹) de (H ₂ O) ₃ e para complexos Ace... (H ₂ O) ₃ após complexação.....	93
Tabela 19. Intensidades Raman calculadas (A_n) e razões de despolarização para luz polarizada (ρ_p) e natural (ρ_n) de complexos Ace...(H ₂ O) ₃	100
Tabela 21. Constantes TST no sentido direto (k) e no sentido inverso (k ⁻¹) (s ⁻¹) a da ligação O-H de inversão no trímero de água interagindo com acenaftileno.....	103

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Interações não covalentes [1] tem sido uma preocupação recente na físico-química de líquidos e em estudos de sistemas biológicos por desempenharem um papel relevante numa variedade de processos fundamentais na natureza, como exemplo a solvatação [2-10], empilhamento molecular [11-12], estabilidade conformacional [13] e na formação de gelo interestelar [14-16]. Nas últimas duas décadas, uma série de estudos onde caracterizações experimentais e teóricas de interações fracas envolvendo moléculas orgânicas aromáticas e água foram reportados no contexto da estrutura de sistemas cristalinos [17], estabilidade de sistemas biológicos [18-19], hidratação de nanotubos de carbono [20] e de folhas de grafeno [21], por outro lado, do ponto de vista fundamental, muitos aspectos dessas interessantes interações não-covalentes permanecem relativamente elusivos [22].

Mais especificamente, uma das interações que mais tem chamado atenção em estudos recentes é a ligação de Hidrogênio não-convencional $O-H\cdots\pi$ [23-25] e estruturas de complexos onde essa interação é presente vem sendo investigadas do ponto de vista experimental desde meados da década de 80 [26-28]. Mais recentemente, uma correlação entre a “eletronegatividade molecular” da molécula aromática e o tipo de interação estabelecida foi proposta [29] e a principal conclusão é que a interação $O-H\cdots\pi$ é mais favorável no caso em que moléculas que manifestam um potencial eletrostático negativo no anel aromático, como o benzeno.

Realçando o contexto interestelar, até 2018, foram catalogadas aproximadamente 200 espécies com 16 elementos químicos diferentes por observações astronômicas [30]. Hidrogênio e Hélio são os elementos mais abundantes seguidos de carbono, nitrogênio e oxigênio e à vista disso, investigações experimentais de amostras de meteoritos elucidaram a presença de moléculas orgânicas em regiões interestelares [14], dentre elas,

Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH`s). Nesse sentido, postula-se a onipresença de PAH`s tanto no meio interestelar (nuvens densas e poeiras interestelares) [32] bem como, no sistema solar (meteoritos, cometas, etc) e essa classe de moléculas constituem aproximadamente 20% do carbono cósmico [31] e nesse contexto, essas espécies (PAH`s) têm sido objeto de estudos teóricos [33-36] e experimentais [37-40] nos últimos 20 anos, muito por serem portadoras de bandas de emissão infravermelha (3000 e 885 cm^{-1}) [37] não identificadas vistas na via Láctea ou até mesmo em galáxias mais distantes. O fenômeno ocorre por um processo fluorescente próximo as estrelas, local onde as moléculas de PAH são vibracionalmente excitadas por fótons da região do UV-vis que, no retorno aos estados vibracionais fundamentais, emitem, por consequência fótons na região do infravermelho [37,41-43].



Figura. 1. Emissão infravermelha na formação da nuvem interestelar de Orion. Imagem cortesia da NASA.

Por outro lado, a emissão no infravermelho indicava a classe geral de moléculas (nesse caso, os PAH`s) e não uma molécula em particular e nessa perspectiva, em 2018, McGuire e colaboradores detectaram a benzonitrila [44], que nesse caso, foi a primeira identificação inequívoca de uma molécula aromática em ambientes astronômicos. Mais recentemente, foram feitas as primeiras detecções de PAH`s nesses ambientes, Mc Guire

e colaboradores identificaram dois isômeros do cianonaftaleno dentro da nuvem interestelar de Taurus [45], no entanto, as frequências vibracionais desses complexos ainda devem ser exploradas pensando na contribuição para as bandas de emissão ainda elusivas.

Em nuvens moleculares frias ($T < 50$ K), suspeita-se que os PAH's possam ser o núcleo de condensação de água e conseqüente formação de gelo interestelar [41,46]. O processo contrário também é esperado, o PAH condensar na superfície de gelo. Em ambos os casos, fluorescência é anulada [42]. O início desses processos pode ser interpretado como uma microssolvatação de um PAH e simulações anteriores de complexos formados entre PAH's e água[47-48], elucidam aspectos estruturais e mostram que os agregados de água interagem fracamente com a superfície de PAH's por ligações de hidrogênio.

A despeito do cenário exposto, apresentaremos um estudo teórico considerando as interações intermoleculares formadas entre os sistemas: benzeno-água 1:1, naftaleno-dímero de água e acenaftileno-trímero de água. O primeiro sistema já vem sendo estudado a mais 40 anos, no entanto, sua estrutura e propriedades ainda continuam elusivas e o tamanho relativamente pequeno do sistema permite um tratamento teórico acurado além de constituir um protótipo para o estudo de sistemas correlatos maiores. Dessa forma, no fizemos um estudo longo e rigoroso dos métodos baseado em estudos anteriores no mesmo sistema e em sistemas correlatos no sentido de traçar uma metodologia consistente para estudar os sistemas maiores propostos no trabalho.

O nosso percurso neste trabalho está estruturado da seguinte forma: No capítulo 1, discutimos brevemente o problema molecular no contexto da Química Quântica e apresentamos uma discussão sucinta dos métodos aproximados usados para os cálculos das propriedades de interesse. O capítulo 2 discute brevemente sobre aspectos relevantes das interações intermoleculares. O capítulo 3 segue a mesma lógica, no entanto,

apresentamos de forma concisa conceitos fundamentais da Cinética Química. No capítulo 4, mostramos aspectos fundamentais da espectroscopia vibracional. No capítulo 5, apresentamos os resultados obtidos e fazemos as discussões e interpretações dos resultados de nosso trabalho de pesquisa. Por fim, no capítulo 6, apresentamos o que concluímos de nossa pesquisa e abordamos perspectivas futuras.

CAPÍTULO 2 – TEORIA E MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Muito embora a Química seja uma ciência que ainda em larga medida seja experimental, a compreensão sobre as propriedades da matéria é intimamente ligada, a sua estrutura microscópica. Nesse sentido, para a compreensão do comportamento da matéria em intimidade, é necessário recorrer a um reino microscópico onde as leis do mundo clássico, por si só, falham na descrição. Sendo assim, uma nova teoria é proposta, a Mecânica Quântica, na qual fornece suporte na descrição de propriedades de átomos e moléculas.

O objetivo da Química Quântica é descrição das propriedades de átomos e moléculas, bem como do modo que interagem entre si e se transformam usando as regras da teoria quântica. Com a equação de Schrödinger, desenvolvida em 1926, e com o desenvolvimento em paralelo da área computacional com o surgimento de *softwares*, a matéria pôde e tem sido investigada de maneira pormenorizada. Por outro lado, resolver a Equação de Schrödinger de forma exata torna-se um desafio na maioria dos casos. Isso se deve ao fato que potenciais envolvendo duas ou mais partículas interagentes tornam o problema complexo matematicamente e não podem ser resolvidos de maneira exata e dessa forma, é necessário recorrer a métodos de aproximação.

2.1 O PROBLEMA QUANTICO MOLECULAR E A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Do ponto de vista da mecânica quântica, quando o interesse é a descrição eletrônica de um sistema molecular isso pode ser feito utilizando a Equação de Schrodinger. Na forma independente do tempo, a equação pode ser escrita como:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (1)$$

Onde H é o operador Hamiltoniano não-relativístico para o sistema molecular com energia E . $\Psi(r,R)$ é a função de estado para o sistema, $r= (r_1, r_2, \dots, r_N)$ e $R= (R_1, R_2, \dots, R_N)$

são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos respectivamente. A solução dessa equação traz informações relevantes para a compreensão de propriedades microscópicas em sistemas moleculares, por outro lado, a solução dessa equação para sistemas polieletrônicos não é trivial e aproximações são necessárias.

2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A fim de amenizar os entraves na resolução da Equação de Schrodinger de muitos elétrons, assumindo que a razão entre as massas do elétrons e do núcleo são pequenas a ponto do movimento nuclear não “acompanhar” o movimento eletrônico. Dessa forma, a hipótese da aproximação consiste em considerar os núcleos em coordenada fixa [49-50].

Partindo desse presuposto, a expressão para o hamiltoniano, em unidades atômicas é:

$$H = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_{\mu}-R_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^M \frac{1}{|r_{\mu}-r_{\nu}|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2)$$

Isto é, $H = T_N + T_e + V_{N_e} + V_e + V_N$, sendo T_N o operador de energia cinética nuclear, M_A a massa do núcleo A, T_e o operador de energia cinética eletrônica, V_{N_e} o operador referente a atração eletron e núcleo, Z_A a carga do núcleo, V_e o operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron e V_N o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

Com o que foi considerado, a *aproximação de Born-Oppenheimer* [51], a função de onda eletrônica depende parametricamente de R. Dentro da aproximação, o termo de energia cinética nuclear, T_N , na equação (2) é muito menor que os demais termos, logo, $H_{ele} = T_e + V_{N_e} + V_e$ é o hamiltoniano eletrônico. A equação de Schrodinger pode ser escrita como:

$$H_{ele} x_m(r, R) = \epsilon_n(R) x_m(r, R) \quad (3)$$

Nesse contexto, é igualmente possível resolver a equação de Schrodinger para o movimento nuclear. O hamiltoniano nuclear pode ser escrito como:

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(R) \quad (4)$$

E a equação de Schrodinger como:

$$H_{nucl}\phi_n(R) = E\phi_n(R) \quad (5)$$

A equação (5) é usada para determinar estados relativos aos movimentos atômicos nesse contexto. Com a resolução do problema eletrônico com auxílio da equação (3) para os pontos R, temos o autovalor $E_n(R)$, que é um potencial para o movimento nuclear. Assim sendo, é definida uma hipersuperfície de potencial.

2.3 MÉTODO HARTREE-FOCK

Em estrutura eletrônica molecular, o método Hartree-Fock [52-54] consiste na busca de uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema eletrônico considerando somente um único determinante de Slater [55]. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer e descisiderando efeitos relativísticos, a equação a ser resolvida é:

$$H\psi^{HF} = E\psi^{HF} \quad (6)$$

Sendo ψ^{HF} um determinante de Slater. Em sistemas fermiônicos, as funções de onda devem ser antissimétricas quanto a troca de coordenadas. Slater propôs a aproximação da função de onda eletrônica na forma determinantal, satisfazendo o princípio da exclusão de Pauli. Para um sistema com N elétrons, escreve-se que:

$$\psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_1(1) & x_2(1) & \dots & x_N(1) \\ x_1(2) & x_2(2) & \dots & x_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_1(N) & x_2(N) & \dots & x_N(N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Onde os $\{x_i\}$ são bases ortonormais de spin-orbitais e os números entre parenteses

representam as coordenadas eletrônicas (espaciais e de spin) . Dessa forma, resolve-se o problema dos N elétrons resolvendo os N problemas de um elétron. É válido ressaltar que, o princípio da exclusão de Pauli é automaticamente satisfeito, uma vez que um determinante em que duas colunas são iguais (dois elétrons correspondentes ao mesmo spin-orbital) tem valor nulo.

No método Hartree-Fock, o hamiltoniano para um sistema de N elétrons e M núcleos pode ser escrito como a soma de dois operadores: um que contempla apenas operadores de um elétron, H_1 e outro que contemple os operadores de dois elétrons, H_2 , como:

$$H = H_1 + H_2 \quad (8)$$

Onde,

$$H_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (9)$$

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (10)$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j \geq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (11)$$

Então, é possível escrever a equação de Schrodinger da seguinte forma:

$$(H_1 + H_2)\psi_o = E\psi_o \quad (12)$$

Onde o valor esperado do hamiltoniano eletrônico é a energia eletrônica E_{el} das funções de onda dos N elétrons de forma que:

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^N \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) \quad (13)$$

Que pode ser reescrito como:

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (14)$$

Onde, no segundo termo da equação foram incluídos os termos de Coulomb, J_{ij} e o de troca, K_{ij} . O operador de Coulomb refere-se a repulsão coulombiana entre os elétrons enquanto que o operador de troca não tem um correspondente clássico.

Por fim, chega-se a equação de Fock:

$$\mathfrak{F}(1)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (15)$$

Onde ε_i é a energia do spin orbital e $\mathfrak{F}(1)$ é o operador de Fock escrito como:

$$\mathfrak{F}(1) = h_i + \sum_{j=1}^N \{J_j(1) - K_j(1)\} \quad (16)$$

2.4 MÉTODOS PÓS-HARTREE-FOCK

No método Hartree-Fock, a energia obtida contém um erro embutido que é o erro de correlação eletrônica. Nesse método, as interações eletrônicas perdem detalhes e são tratadas por uma média autoconsistente

Nesse sentido, existem métodos que são dirigidos para a obtenção da correlação eletrônica, dentre eles, métodos onde a correlação eletrônica pode ser obtida de forma variacional ou por tratamento perturbativo.

2.4.1 MÉTODOS VARIACIONAIS

Primeiramente, a função de onda pode ser escrita da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = C_o|\Phi_o\rangle + \sum_{a,r} C_a^r|\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (17)$$

Esse tratamento da origem aos métodos de Interação de Configurações (CI) [50], onde as configurações $|\psi_{a,\dots}^r\rangle$ são obtidas através de um conjunto de spin-orbitais obtidos pelo método Hartree-Fock. $C_{a,\dots}^r$ são parâmetros variacionais determinados pelo funcional:

$$E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (18)$$

Com a obtenção de pontos extremos do funcional, são obtidos de forma variacional os estados eletrônicos na aproximação CI. Os estados eletrônicos são obtidos de forma variacional, com a minimização do funcional. Os autovalores de energia são obtidos pela diagonalização do hamiltoniano.

2.4.2 MÉTODOS PERTURBATIVOS

Métodos baseados na teoria da perturbação são usuais na obtenção da

correlação eletrônica. A energia de correlação é definida como a diferença entre a energia obtida pelo método Hartree-Fock restrito e a energia exata não relativística do sistema, E_o [56].

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

Em sistemas eletrônicos, a teoria da perturbação de muitos corpos geralmente aplica a separação de Møller-Plesset [57]. A separação consiste em escrever o hamiltoniano do sistema não perturbado como uma soma dos operadores de Fock, i.e, $H_o = \sum_{\mu=1}^N \mathfrak{F}(\mu)$.

Nesse sentido, as contribuições de ordem n são as MP_n . A correlação se apresenta em correções a partir da segunda ordem. A energia de segunda ordem inclui excitações duplas na configuração inicial [49]

$$E_o^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{|<ab||rs>|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (20)$$

Um método alternativo para a obtenção de correlação eletrônica é o *Coupled-Cluster* (CC). O CC é fruto de trabalhos de Coster [59] e Kumell [60] e matematicamente a função de onda CC é escrita como:

$$|\psi \rangle = e^T |\varphi_o \rangle \quad (21)$$

Onde T é o chamado operador de cluster e é definido como:

$$T = T_1 + T_2 + \dots T_p \quad (22)$$

As aplicações dos operadores de cluster, T_1 e T_2 em Φ_o são dadas por:

$$T_1 \Phi_o = \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a \quad (23)$$

$$T_2 \Phi_o = \sum_{i,j,ab} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (24)$$

geram configurações mono e duplamente excitadas. T_1 é o operador que gera as configurações mono substituídas, T_2 é o operador que as configurações duplamente substituídas, etc.

As amplitudes de cluster, C, devem ser obtidas de forma que a função de onda ψ seja solução da equação de Schrodinger.

$$He^T|\varphi_o\rangle = Ee^T|\varphi_o\rangle \quad (25)$$

Multiplicando ambos os lados por e^{-T} , temos:

$$e^{-T}He^T|\varphi_o\rangle = E|\varphi_o\rangle \quad (26)$$

Reescrevendo na forma de uma expansão de Baker-Campbell-Hausdorff,

$$\left[H + [H, T] + \frac{1}{2!}[H, T], T \right] + \frac{1}{3!}[[H, T], T] + \frac{1}{4!}[[[H, T], T], T]|\varphi_o\rangle = E|\varphi_o\rangle \quad (27)$$

O resultado encontrado é consequência do fato que o hamiltoniano envolve termos de no maximo dois elétrons [50]. Embora o *Coupled-Cluster* não seja variacional, a expressão variacional pode ser escrita a partir da função de onda *Coupled-Cluster*:

$$E = \frac{\langle \varphi_o | e^{T\dagger} H e^T | \varphi_o \rangle}{\langle \varphi_o | e^{T\dagger} e^T | \varphi_o \rangle} \quad (28)$$

A expressão (28) não é operacional, já que as expansões dos operadores $e^{T\dagger} e^T$ não são truncadas. Dessa forma, o operador T quando atuando pela esquerda torna-se o seu correspondente hermitiano e criará elétrons em orbitais já ocupados e aniquilar orbitais já desocupados.

O método quadrático de interação de configurações de configurações (QCISD) [61] é uma abordagem intermediária entre o método CI e o CC. O método consiste na modificação das equações do método CI de forma a restaurar a extensividade, ou seja, a aditividade da energia para os subsistemas não interagentes. Por outro lado, há perda do caráter variacional.

A função de onda CISD (Interação de configurações com substituições simples e duplas) em termos de operadores de cluster é escrita como:

$$\Phi_{CISD} = (1 + T_1 + T_2)\Phi_0 \quad (29)$$

A energia e as amplitudes de cluster podem ser obtidas pelas seguintes equações:

$$\langle \Phi_0 | H | T_2 \Phi_0 \rangle = E_{corr} \quad (30)$$

$$\langle \Phi_a^r | V | (T_1 + T_2 + T_1 T_2) \Phi_0 \rangle = t_a^r E_{corr} \quad (31)$$

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | V | (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2) \Phi_0 \rangle = t_{ab}^{rs} E_{corr} \quad (32)$$

É demonstrável que com a inclusão dos termos quadraticos no lado esquerdo das equações, são obtidas energias extensivas e os termos não físicos são cancelados do lado direito. De forma concisa, essa consiste na proposta do método QCISD.

2.4.3 A INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS

Em clusters moleculares onde em que as interações predominates são as de Van der Waals, a correlação eletrônica se manifesta de forma determinante. A interação de Van der Waals (U_{vdw}) ocorre por três componentes principais: Interações de Debye, o termo direcional de Keelson e o termo de dispersão de London [50].

As interações de Debye, constituem interações que ocorrem entre dipolos permanentes e dipolos induzidos e é dada por:

$$-\frac{(\mu_B^2 \alpha_A - \mu_A^2 \alpha_B)}{R^6} \quad (33)$$

μ é o momento dipolo permanente e α a polarizabilidade.

O termo direcional de Keelson descreve interações entre dipolos permanentes após uma média orientacional devido a mudanças de configuração no sistema. O termo é dado por:

$$-\frac{(\mu_A^2 \mu_B^2)}{3KTR^6} \quad (34)$$

Notar que o termo é dependente da temperatura em questão.

O termo de dispersão de London descreve interações que ocorrem através de dipolos induzidos dos sistemas envolvidos e é dado por:

$$U_{vdw} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (35)$$

O termo C_6 é dado por:

$$C_6 = \mu_B^2 \alpha_A + \mu_A^2 \alpha_B + \frac{(\mu_A^2 \mu_B^2)}{3KT} + D \alpha_A \alpha_B \quad (36)$$

Onde D é energia de excitação média. O termo de dispersão é fisicamente complexo. O sistema A tem autofunção ψ_n^A com autovalor correspondente E_n^A . No estado fundamental, a auto função de A é dada por ψ_0^A . O mesmo é considerado para o sistema B, com ψ_n^B , E_n^B e ψ_0^B .

A interação formada por A e B é dada pelo operador de interação:

$$V = -\frac{1}{R^3} \mu_A \cdot \mu_B \Theta_{AB} \quad (37)$$

Que é tratado como uma perturbação no sistema AB é tratado como uma perturbação. Θ_{AB} é um termo de ajuste na orientação entre os dipolos. Considerando a função de onda do estado fundamental como $\psi_0^{(0)} = \psi_0^A \cdot \psi_0^B$, a perturbação de primeira ordem na energia é dada por:

$$E^{(1)} = -\langle \psi_0^{(A)} | \mu_A | \psi_0^{(B)} \rangle \langle \psi_0^{(B)} | \mu_B | \psi_0^{(A)} \rangle \frac{\Theta_{AB}}{R^3} \quad (38)$$

E obtém-se a interação dipolo-dipolo. Logo, a interação dipolo-dipolo é obtida pela teoria da Perturbação de primeira ordem. Por outro lado, se o dipolo de um dos sistemas for nulo, essa contribuição é nula.

Considerando ψ_j^A , ψ_α^B as funções de onda de A e B estão em estados excitados, a correção de segunda ordem na energia é dada por:

$$E_{(iii)}^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(A)} | \mu_A | \psi_J^{(B)} \rangle|^2 |\langle \psi_0^{(B)} | \mu_B | \psi_0^{(A)} \rangle|^2 \frac{\Theta_{AB}}{R^6}}{(E_0^A - E_J^A)(E_0^B - E_\alpha^B)} \quad (39)$$

A equação é o termo exato da contribuição de London para a interação de Van der Waals. É valido resaltar que a construção feita para a obtenção dos termos de Van der Waals assumiu a solução separados sistemas A e B, portanto, a função de onda perturbada como $\psi_0^{(0)} = \psi_0^A \cdot \psi_0^B$. Isto implica que $\psi_0^{(0)}$ não seja antisimétrica quando a troca de

coordenada eletrônicas entre A e B e considerar AB como um único sistema leva a resultados fisicamente mais consistentes. Esse constitui o método da supermolécula e traz resultados interessantes para o estudos de interações intermoleculares [62,63].

2.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem embasamento em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [64,65] em 1964 e constitui numa formulação alternativa para a resolução do problema eletrônico. O primeiro teorema sugere que o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica, logo, ao vez de resolver a Equação de Schrodinger para n elétrons, a energia é obtida resolvendo uma integral tridimensional.

Dentro da formulação de Kohn-Sham, um funcional de energia tem forma geral:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + To[\rho] + \int \rho(r)E_{xc}(\rho(r))d^3r \quad (40)$$

Onde, $v(r)$ é o potencial externo, $To[\rho]$ é a energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(r)$ e $E_{xc}[\rho]$ é o termo que contém a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$.

A densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(N)|^2 \quad (41)$$

E pode ser resolvida usando a equação de Schrodinger para um sistema monoelétrônico:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (42)$$

ou

$$h^{KS}\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (43)$$

Onde v^{KS} é o potencial de Kohn-Sham e h^{KS} é o hamiltoniano de Kohn-Sham [cit].

Os artificios para resolver a equação de Kohn-Sham são similares os usados no método

Hartree-Fock.

No formalismo de Kohn-Sham, pode-se supor que $\rho(r)$ varie brandamente nas proximidades de r . Essa aproximação é conhecida como aproximação LDA (*Local Density Aproximation*) e escreve-se a energia de troca e correlação como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (44)$$

Onde ε_{xc}^h é a energia de troca e correlação por elétron num gás eletrônico uniforme. O potencial de troca e correlação é dado por:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{d}{d\rho(r)}(\rho(r) \varepsilon_{xc}^h[\rho(r)]) \quad (45)$$

Se na situação considerada a densidade eletrônica não for uniforme, a energia de troca e correlação calculada com a a aproximação LDA pode trazer resultados sem consistencia física. Um refinamento da aproximação LDA é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho$, nesse caso, a aproximação GGA(*Gradient Generalized Density Aproximation*).

Nesse caso, na aproximação GGA, a forma funcional é:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (46)$$

Propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} de uso comum são as de Perdew-Burke-Erzenhof, Lee-Yang-Par-Becke e a de Perdew. Aproximações além da GGA como as Meta-GGA também são de uso recorrente. Para a aproximação Meta-GGA, além dos termos GGA, termos de densidade de energia cinética são incorporados no funcional como:

$$\tau(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} |\nabla\psi_i(r)|^2 \quad (47)$$

Nesse caso, um caso o funcional de forma é obtido:

$$E_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r), \psi_i(r)] \quad (48)$$

Para exemplificar um funcional na aproximação GGA, usaremos os funcionais M06 e M06-2X [66]. Nesses funcionais, o termo “non-local Exchange” é dado por:

$$E_x^{M06} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{x\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla_{\rho\sigma})f(w\sigma) + \varepsilon_{x\sigma}^{LSPA}h_x(x_{\sigma}z_{\sigma})] \quad (49)$$

Onde h_x é uma função trabalho e $F_{x\sigma}^{PBE}$ é a função *Exchange* do funcional PBE e $\varepsilon_{x\sigma}^{LSPA}$ é a aproximação do spin local.

2.5.1 DFT E INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS

Como já mencionado, o termo essencial na KS-DFT é o funcional de troca e correlação E_{xc} em que não há uma forma exata e aproximações são necessárias. Funcionais de densidade híbridos e/ou dentro da aproximação GGA descrevem razoavelmente bem uma gama de situações, mas falham naquelas onde o papel da não-localidade é crucial. Isso decorre do fato de que em regiões assintóticas de sistemas moleculares, a descrição da transferência de carga de longo alcance é afetada como no caso de sistemas moleculares fracamente ligados.

Nesse sentido, uma forma de corrigir o problema é com o uso de correções de longo alcance como as D2 [67] e D3[68] propostas por Grimme. Dentro da aproximação GGA, o funcional B97D Dentro da aproximação GGA, o grupo de Grimme propôs o B97D [67] onde o correções de dispersão (D2) são incluídas na forma $C_6.R^{-6}$.

Para a correção de dispersão no funcional, foi usada uma formulação ligeiramente modificada da mostrada na subseção anterior. Com a correção D2, a energia total é dada por:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (50)$$

Onde E_{KS-DFT} é energia de Kohn-Sham usual e E_{disp} é a correção empírica dada por:

$$E_{disp} = -S_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (51)$$

Onde N_{at} é o número de átomos do sistema, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão, S_6 é um fator que depende do funcional em questão, R_{ij} é a distância entre o par de átomos ij

e por fim, f_{dmp} é uma função de amortecimento dada por:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}-1)}} \quad (52)$$

Onde R_r é a soma dos raios de Van der Waals. A função de amortecimento “impede” que a energia vá para $-\infty$ em $r=0$. No caso da DFT-D3, também proposta por Grimme [68], a energia de dispersão é dada por:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \sum_1 \left(f_{d,6}/r_{ij}, 1 \right) \frac{C_{6ij}}{r_{ij,1}^6} + f_{b,d}(r_{ij}, c) \frac{C_{8ij}}{r_{ij,1}^8} \quad (53)$$

De forma distinta da DFT-D2, os coeficientes C_{6ij} são ajustados dependendo da geometria local entorno dos átomos i e j . Além disso, alternativamente, a correção de Becke-Johnson (BJ) [69] pode ser usada na DFT-D3 com o termo:

$$f_{d,n}(r, j) = \frac{S_n r_{ij}^n}{r_{ij}^n + (a_1 R_{oij} + a_2)^n} \quad (54)$$

Com $S_6 = 1$, a_1 , a_2 e S_8 parâmetros ajustáveis. O uso dessa correção traz a vantagem de evitar repulsões interatômicas de curto alcance.

2.6 CONJUNTOS DE BASES ATÔMICAS

O princípio no qual permeia a ideia dos orbitais moleculares é o princípio da superposição e nesse sentido, a superposição é concretizada por uma combinação linear de orbitais atômicos. A escolha de um conjunto de funções de base adequado é fundamental para a obtenção de resultados consistentes de cálculos quânticos.

O conjunto em que as funções são centradas no núcleo atômico chama-se de orbitais do tipo Slater ou STO (*Slater type orbitals*) e são dadas por:

$$\varphi^{STO} = N x^a y^b z^c e^{-\xi r} \quad (55)$$

Em que ξ é o expoente orbital *zeta*. Esse parâmetro define a “largura” dos orbitais. Os expoentes a , b e c definem o momento angular. Outro conjunto de funções de base de uso frequente são as de forma gaussiana, $\exp(-\xi r^2)$ [58]. Nesse caso, o decaimento ocorre com o quadrado da distância do núcleo atômico.

$$\varphi^{GTO} = N x^a y^b z^c e^{-\xi r^2} \quad (56)$$

As formas das funções gaussianas podem ser ajustadas e surgem siglas como STO-3G (*Slater type orbitals – 3 gaussians*). A utilização de determinado conjunto de funções de base depende do problema a ser atacado. Por exemplo, as funções gaussianas minimizam problemas que surgem no cálculo de integrais de funções exponenciais dos orbitais do tipo Slater.

Considerando que um orbital molecular é construído como um combinação linear das funções de bases $\varphi_i = \sum_p X_p C_{pi}$, os métodos computacionais *ab initio* utiliza geralmente como base, funções gaussianas. A combinação linear de funções gaussianas pode ser dada por:

$$x_\alpha = \sum_\beta D_{\alpha\beta} g_\beta \quad (57)$$

Onde g_β são funções gaussianas definidas na equação (56). x_α é a chamada função gaussiana contraída (FGC) e g_β 's são as funções gaussianas primitivas (FGP). O orbital molecular pode ser reescrito como :

$$\varphi_i = \sum_\alpha C_{\alpha i} x_\alpha = \sum_\beta C_{\alpha i} (D_{\alpha\beta} g_\beta) \quad (58)$$

Os $C_{\alpha i}$'s são coeficientes minimizadas variacionalmente. Também de uso amplo são os conjuntos de bases de Dunning-Huzinaga (HZ) [70] e as do tipo *correlation-consistence* de Dunning [71]. Desses conjuntos, um dos mais utilizados são as bases TZ de valência triplamente dividida. Como exemplo, tem-se o base aug-cc-pVTZ [72], em que é composta por uma base polarizada de valência triplamente dividida com [3s3p2d1f] funções contraídas e [10s5p] primitivas para átomos pesados (aug) e também possui funções de correlação eletrônica (cc). Nesse trabalho, empregamos os conjuntos de funções de bases 6-311++G(d,p) [73,74] e a aug-cc-pVTZ [72]. A base 6-311++G(d,p) contém 6 funções gaussianas, funções difusas (++) em todos os átomos e de polarização do tipo d nos átomos diferentes do hidrogênio e do tipo p nos átomos de hidrogênio.

2.6.1 ERRO DE SUPERPOSIÇÃO DE BASES

Em praticamente todos os cálculos de Química Quântica é empregado um espaço de Hilbert truncado de orbitais atômicos de um elétron [75]. Por exemplo, em cálculos quânticos de agregados moleculares, é comum surgirem erros relativos a superposição do conjunto de funções de base pelo fato de que, devido ao maior tamanho, o agregado molecular possui um conjunto de funções de base para maior que o conjunto de suas partes constituintes, gerando por consequência, o BSSE (*Basis set superposition error*). Notoriamente,

O BSSE é uma implicação direta do tamanho finito do conjunto de funções de bases e dessa forma, como as funções de bases são vetores infinitos em um espaço de Hilbert, considerar um conjunto de funções de base grande ou completo eliminaria o erro. Numa direção oposta, quanto mais modesto o conjunto de funções de base, maior o BSSE [75]. Por outro lado, esse procedimento muitas vezes não é viável do ponto de vista computacional e teórico. Um procedimento de uso comum foi proposto em 1970 por Boys e Bernardi [76] para atenuar o BSSE é conhecido como método *Counterpoise*. Sejam A e B duas moléculas formando o agregado AB. A variação de energia devida a formação do complexo ($\Delta E_{\text{complex}}$) é dada por:

$$\Delta E_{\text{complex}} = E(R, AB) - E(A) - E(B) \quad (59)$$

Onde R representa a geometria do agregado e E(A) e E(B) são as energias eletrônicas das moléculas A e B calculadas com o mesmo conjunto de funções de base. Com a correção de *Counterpoise*, temos

$$\Delta E_{\text{complex}}^{\text{cp}} = E(R, AB) - E^c(A) - E^c(B) \quad (60)$$

Nesse caso, a energia das moléculas A e B foram calculadas na geometria do agregado AB. O BSSE pode ser computado como:

$$\text{BSSE} = \Delta E_{\text{complex}} - \Delta E_{\text{complex}}^{\text{cp}} \quad (61)$$

Mesmo sendo de uso comum, o método *Counterpoise* carece de demonstração matemática consistente e é controverso [76].

2.7 O MOVIMENTO DOS NÚCLEOS ATÔMICOS

A resolução da equação (5) para a função de onda nuclear, leva a níveis de energia para vibrações e rotações moleculares numa superfície de energia potencial, que por sua vez são o fundamento para as muitas formas da espectroscopia. Geralmente, a escolha de boas coordenadas e o uso de funções de base apropriadas são fundamentais para uma boa precisão no cálculo.

Nesse sentido, as coordenadas mais utilizadas para a descrição do movimento nuclear são as coordenadas internas. Interessando nesse momento somente vibrações moleculares, num sistema molecular, cada átomo tem 3 graus de liberdade (movimentos nas direções x,y e z), dessa forma, num sistema com N átomos, haverá 3N graus de liberdade. Além disso, pode-se descartar 3 graus de liberdade translacionais e 3 graus de liberdade rotacionais restando 3N-6 graus de liberdade, ou seja, podemos esperar 3N-6 modos vibracionais fundamentais.

Nesse trabalho, foram avaliados movimentos vibracionais dos núcleos o que origina o espectro vibracional no infravermelho e de forma complementar a essa análise, foi avaliado o espalhamento Raman que surge devido a oscilação de polarizabilidade devida a vibração no sistema molecular devida incidência de uma radiação no sistema. A apresentação dos principais aspectos de vibrações moleculares que segue, tem como base livros textos que são referências na área [77-79].

2.7.1 O ESPECTRO INFRAVERMELHO

A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação incidente, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença entre dois níveis vibracionais, ou seja, ocorre ressonância entre a diferenças de energia dos níveis

vibacionais e a energia da radiação eletromagnética. A absorção ocorre geralmente no estado vibracional fundamental, e a função de onda correspondente a esse estado, pertence sempre a uma representação irredutível do grupo de pontos qual o sistema molecular pertence.

Para que um modo vibracional seja ativo no infravermelho, durante a vibração, deve ocorrer oscilação no momento dipolo (ou em um de seus três componentes). A função de onda transição entre os estados descritos pelas funções de onda é descrita pelo momento dipolo de transição (μ).

$$\mu_{mm} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad (62)$$

Ou dos componentes:

$$(\mu_x)_{mm} = \int \psi_m \mu_x \psi_n d\tau \quad (63)$$

$$(\mu_y)_{mm} = \int \psi_m \mu_y \psi_n d\tau \quad (64)$$

$$(\mu_z)_{mm} = \int \psi_m \mu_z \psi_n d\tau \quad (65)$$

Através de propriedades relativas a simetria do sistema, pode-se estabelecer regras de seleção para as transições e consequente formação do espectro infravermelho.

2.7.2 ESPECTRO RAMAN

O espectro Raman é consequência do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática na região do visível (na maioria dos casos), ultravioleta ou infravermelho que é incidida num sistema molecular. Com o espalhamento, as frequências são ligeiramente modificadas.

Para que um modo seja ativo no Raman, o momento dipolo é induzido para radiação eletromagnética, isto significa que deve ocorrer variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração. O vetor momento dipolo induzido pode ser escrito como:

$$P = \alpha E \quad (66)$$

Onde α é a polarizabilidade da molécula e E é o vetor campo elétrico da radiação

incidente. α pode ser escrita numa expansão de Taylor em relação a coordenada interna q :

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_o q + \dots \quad (67)$$

A coordenada q é descrita como:

$$q = q_o \cos(2\pi\nu_v t) \quad (68)$$

E o campo elétrico E é descrito como:

$$E = E_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (69)$$

A relação entre as coordenadas do momento dipolo induzido e os componentes do campo elétrico é dada pelas equações:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (70)$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (71)$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (72)$$

Para o espalhamento Raman, deve-se consideradas as derivadas dos componentes $\alpha_{ij} = \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq}\right)_o$ em relação ao modo vibracional que forma o tensor Raman.

Nos espectros Raman, pode-se obter medidas de polarização ou razão de despolarização da radiação espalhada. Com estas medidas é possível averigar quais bandas pertencem a espécie totalmente simétrica. A razão de despolarização é definida pela razão entre as intensidades da radiação total espalhada paralelamente a componente x do campo elétrico incidente ($I_{//}$) e perpendicular a componente z desse campo (I_{\perp})

$$\rho_n = \frac{I_{//}}{I_{\perp}} \quad (73)$$

$I_{//}$ e I_{\perp} são dados por:

$$I_{//} = 6\beta^2 \quad (74)$$

e

$$I_{\perp} = 45\bar{\alpha}^2 + 7\beta^2 \quad (75)$$

Onde $\bar{\alpha}$ e β^2 são respectivamente os invariantes isotrópicos e anisotrópicos do tensor Raman dados por:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}[\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}] \quad (76)$$

e

$$\beta^2 = \frac{1}{3}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xy}^2 + \alpha_{xy}^2)] \quad (77)$$

As quantidades frequentemente observadas são as taxas de depolarização dadas por:

$$\rho_n = \frac{6\beta^2}{45\bar{\alpha}^2 + 7\beta^2} \quad (78)$$

e

$$\rho_p = \frac{3\beta^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\beta^2} \quad (79)$$

Em que ρ_n e ρ_p são as taxas de despolarização da luz natural e polarizada respectivamente.

Nos casos mais anisotrópicos, ocorrem os maiores valores das taxas de depolarização. Quando $\bar{\alpha}$ for zero, sem que necessariamente β^2 seja zero, ρ_n pode ser aproximadamente 0.86 (6/7), logo ρ_p tem valor de 0.75 (3/4).

2.8 - INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

2.8.1. LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

As Ligações de Hidrogênio desempenham um papel importante na natureza como na estabilidade de clusters e governa aspectos físico-químicos importantes em macromoléculas biológicas. Muito já foi reportado e compreendido [80-85] sobre a natureza das Ligações de Hidrogênio tanto do ponto de vista teórico, bem como do ponto de vista experimental, no entanto, ainda existem alguns pontos sobre sua origem física ainda são objeto de debate [86-88] e muito ainda tem a ser investigado.

Uma das primeiras definições de ligação de hidrogênio foi proposta por Linus Pauling em 1960 [89]. Pauling afirma que a interação formada entre X-H e Y , onde Y e X são átomos eletronegativos como oxigênio e nitrogênio é uma Ligação de Hidrogênio. Outra proposta para a definição da Ligação de Hidrogênio apresentada no mesmo ano por Pimentel e McClellan [90], admite que a Ligação de Hidrogênio existe entre um doador A-H e o acceptor B, quando há evidencia da formação da ligação. Nesse sentido, o conceito trazido por Pimentel e McClellan é comparável ao de Pauling, no entanto, mais amplo, já que foram introduzidos novos termos (doador-acceptor) além de que, A e B (X e Y no conceito de Pauling) nesse caso, podem ser quaisquer átomos. Mais recentemente, Weinhold [91] descreveu a Ligação de Hidrogênio também do ponto de vista doador-acceptor mas através de uma deslocalização eletrônica entre um orbital duplamente ocupado da molécula receptora de ligação de Hidrogênio para os orbitais vazios da molécula doadora.

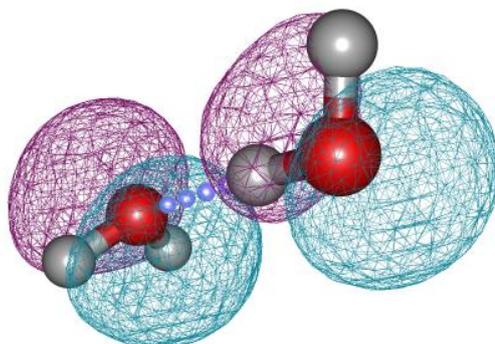


Figura 2. Orbitais moleculares canônicos interagentes no dímero de água.

Do ponto de vista espectroscópico, quando a Ligação de Hidrogênio é formada, geometricamente, a distância entre o hidrogênio que participa da ligação de hidrogênio e o átomo de oxigênio no qual este mesmo hidrogênio está covalentemente ligado é aumentada. Por consequência, um fenômeno espectral importante na região do infravermelho é observado: O desvio para o vermelho da frequência de vibração da banda de estiramento ν O-H (*red shift*) [92] . Por outro lado, existem agregados em que ocorre

o desvio para o lado oposto do espectro eletromagnético (*blue shift*) [92]. Nesse caso, distância entre o hidrogênio que participa da ligação de hidrogênio e o átomo de oxigênio no qual este mesmo hidrogênio está covalentemente ligado é diminuída. Em ambos os casos, são “assinaturas” reconhecíveis da Ligação de Hidrogênio.

De um ponto de vista dinâmico, a Ligação de Hidrogênio pode ser vista como um estado incipiente de uma reação de transferência protônica [93] e mais recentemente, o numerosos estudos mostram o interesse por efeitos quânticos nucleares em sistemas ligados por Hidrogênio [94]

De um modo mais geral, a definição de Ligação de Hidrogênio permeia parâmetros geométricos, energéticos e espectroscópicos e depende do contexto e do ambiente químico em que se apresenta e é geralmente trazida como um tipo complexo de interação onde podem haver alguns tipos de contribuições como: Eletrostática, repulsiva, polarização, dispersão e transferência de carga.

Do ponto de vista da estrutura eletrônica, a escolha de um método para tratar as ligações de hidrogênio deve ser cauteloso e requer conhecimento da física envolvida no problema. O primeiro problema a ser corrigido é o da inclusão da correlação eletrônica na função de onda como já discutido no capítulo 1. Isso pode ser feito, por exemplo através de métodos *ab initio* como a Teoria da Perturbação Møller-Plesset em segunda ordem (MP2).

A despeito do conjunto de funções de base, mesmo a extrapolação para o conjunto de bases completo (CBS) sendo uma excelente metodologia, a escolha pode ser baseada numa “escada” hierárquica montada através da quantidade de correlação eletrônica que essas bases podem recuperar como proposto por Varandas [95] como exemplo de das série de bases da série de Dunning *correlation-consistent* aumentadas (aug-cc-pVXZ). Outro tipo de conjunto de bases geralmente usado nesse campo de estudo são as bases de

Pople. Nesse sentido, a inclusão de funções com número quântico de momento angular relativamente elevado (funções p e d) permite a descrição da polarização numa direção preferencial. Outra linha de raciocínio consiste em “dividir” o nível de valência. No entanto, isso ser feito para os níveis mais internos não é viável do ponto de vista metodológico devido ao fato de que esses elétrons pouco são afetados por mudanças no ambiente molecular. São exemplos dessas bases 3-21G, 6-31G e 6-311G.

Além disso, a depender do problema em questão, como por exemplo em ligações de hidrogênio de aceptores fracos, ainda é necessário a inclusão de funções de menor expoente orbital o que confere amplitude e natureza difusa. Essas funções difusas aproveitam a extensão do espaço em que o orbital se estende. Exemplo desse tipo de bases são 3-21+G*, 6-31+G e 6-311++G**.

2.8.1.1. COOPERATIVIDADE

Com a formação de uma ligação de hidrogênio, mudanças nas posições dos núcleos e redistribuições de carga ocorrem nos monômeros interagentes. Por consequência, é intuitivo assumir que a capacidade de cada uma das espécies interagentes em formar ligações de Hidrogênio seja modificada. Para ilustrar o fenômeno, usaremos como exemplo o dímero de água.

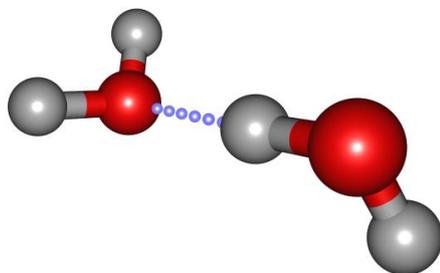


Figura 3. Representação do dímero de água em perspectiva.

Considerando o dímero de água um par doador/aceptor de prótons, com a formação da interação, ocorre uma pequena transferência de carga da molécula de água receptora para a doadora, o que torna a molécula de água receptora uma melhor doadora

de prótons quando comparada a molécula de água livre. Isso implica que se uma terceira molécula de água vier a interagir com o aglomerado já formado (dímero de água) formando o trímero de água, a interação formada será mais intensa que a presente no dímero. Por um fenômeno eletrônico semelhante que a molécula de água doadora de prótons no dímero é melhor receptora de prótons quando comparada a mesma molécula livre de interações. Esse é o fenômeno conhecido como cooperatividade.

Levando em conta que, a força de uma ligação de hidrogênio depende da natureza dos monômeros, bem como das interações cooperativas ou anti-cooperativas formadas com as espécies vizinhas, recentemente, Ohno [96] definiu o parâmetro M para um par doador/aceitador de ligação de hidrogênio. O parâmetro é definido como, $M = -d' + a' + d'' + a''$, onde $d' + a'$ são respectivamente os números adicionais de ligações de hidrogênio onde a molécula doadora atua como doadora e aceptora. De modo semelhante, $d'' + a''$, são respectivamente os números adicionais de ligações de hidrogênio onde a molécula aceptora atua como doadora e aceptora. Os valores de M variam entre -2 e 4 e nesse sentido, valores altos de M indicam uma ligação de hidrogênio mais curta. Para ilustrar, usaremos as ligações de hidrogênio no trímero cíclico de água.

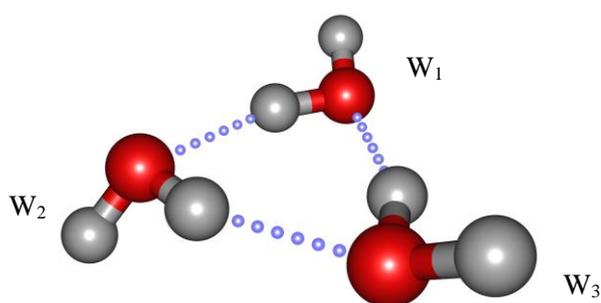


Figura 4. Trímero de água em perspectiva.

Considerando a ligação de hidrogênio formada entre as moléculas de água 1 (W_1) e 2 (W_2). Nessa análise, W_1 é a molécula doadora de ligação de hidrogênio e por consequência, W_2 a receptora. Adicionalmente a ligação de hidrogênio em análise, W_1 é

somente receptora da interação $W_1 \dots W_3$, enquanto que W_2 , é somente doadora na interação $W_2 \dots W_3$. Dessa forma, o parâmetro M para a ligação de hidrogênio formada entre W_1 e W_2 é: $M = -0 + 1 + 1 + 0 = 2$.

2.8.2. FRAGMENTAÇÃO DA ENERGIA

O foco dessa subseção é discutir brevemente a decomposição da energia de um sistema supermolecular através de um método de fragmentação particular, nesse caso, o EDA (Energy Decomposition Analysis) de Kitaura e Morokuma [97,98]. De maneira geral, com os métodos de fragmentação, um sistema supermolecular se torna mais tratável do ponto de vista computacional e teórico quando são considerados fragmentos do sistema em um cálculo em particular [99].

Resumidamente, o método proposto por Kitaura e Morokuma consiste em usar dentro da aproximação de Hartree-Fock, os orbitais moleculares dos fragmentos isolados como conjunto de base para a construção da matriz de Fock do sistema supermolecular, ou seja, é um método de fragmentação para a estrutura eletrônica em que os fragmentos aparecem como grupos de moléculas (ou átomos) e o estado eletrônico do subsistema é calculado. Nessa proposta, define-se quatro formas da função para sistema molecular: Eletrostática (E_{es}), Polarização (E_{pl}), Troca (E_{ex}) e Transferência de carga (E_{ct}).

Considerando as moléculas A e B em camada fechada e no estado fundamental formando o complexo $A \cdots B$, o hamiltoniano do complexo $A \cdots B$ é dado por:

$$H = H_A + H_B + H_{AB} \quad (80)$$

Onde H_A e H_B são os hamiltonianos para as moléculas isoladas e H_{AB} é o termo de interação. A energia total do estado não-perturbado é a soma das energias de Hartree-Fock do estado fundamental de A e B como mostrado:

$$E^0 = \langle A^0 | H_A | A^0 \rangle + \langle B^0 | H_B | B^0 \rangle \quad (81)$$

Onde A^0 e B^0 são as funções de onda de Hartree-Fock para A e B,

respectivamente. Os orbitais moleculares de A e B são usados como conjunto de base para os orbitais moleculares do complexo.

$$\psi_i = \sum_k C_{ik} \varphi_k^A + \sum_\mu C_{i\mu} \varphi_\mu^B \quad (82)$$

Os subscritos k,l e m são empregados para os orbitais moleculares da molécula A, enquanto que μ,ν e γ para os orbitais moleculares da molécula B. Com essa base, a equação de Hartree-Fock para o complexo é escrita como:

$$(F - \varepsilon S)C = 0 \quad (83)$$

Onde F é a matriz de Fock, S é a matriz de sobreposição e C é a matriz dos coeficientes. A energia de interação, ΔE , é dada por:

$$-\Delta E = \sum_i^{occ} C_i^\dagger (F + H)C_i - E^0 \quad (84)$$

Onde H corresponde de energia cinética e o potencial de atração nuclear de F. Para definir claramente a interação intermolecular, expande-se $(F - \varepsilon S)$ como:

$$(F - \varepsilon S) = (F^0 - \varepsilon L) + \Sigma \quad (85)$$

Onde F^0 é a matriz de sobreposição infinita, 1 é a matriz unitária e Σ é a matriz de interação intermolecular. Os elementos da matriz são definidos como:

$$F_{kl}^0 = \varepsilon_k^0 \delta_{kl}, \quad F_{\mu\nu}^0 = \varepsilon_\mu^0 \delta_{\mu\nu}, \quad F_{kv}^0 = 0 \quad (86)$$

$$\Sigma_{kl} = \langle k|V^B|l \rangle + \langle k|\sum_l^{occ}(2J_l - K_l)|l \rangle - \langle k|\sum_m^{occ}(2J_m^0 - K_m^0)|l \rangle \delta_{kl} \quad (87)$$

$$\Sigma_{\mu\nu} = \langle \mu|V^A|\nu \rangle + \langle \mu|\sum_l^{occ}(2J_l - K_l)|\nu \rangle - \langle \mu|\sum_\gamma^{occ}(2J_\gamma^0 - K_\gamma^0)|\nu \rangle \delta_{\gamma\nu} \quad (88)$$

$$\Sigma_{kv} = -\varepsilon S_{kv}^+ \langle K|T + V^A|\nu \rangle + \langle \mu|\sum_l^{occ}(2J_l - K_l)|\nu \rangle \quad (89)$$

Onde ε_k^0 e ε_μ^0 são as energias dos orbitais moleculares de A e B, respectivamente; V^A e V^B são os potenciais de atração nuclear de A e b; T é o operador de energia cinética e J_m^0 e K_m^0 são os operadores de Coulomb e de troca respectivamente para o orbital φ_k^A da molécula A e J_γ^0 e K_γ^0 para o são os operadores de Coulomb e de troca respectivamente para o orbital φ_μ^B .

A consequência do método pode ser resumida na figura 5

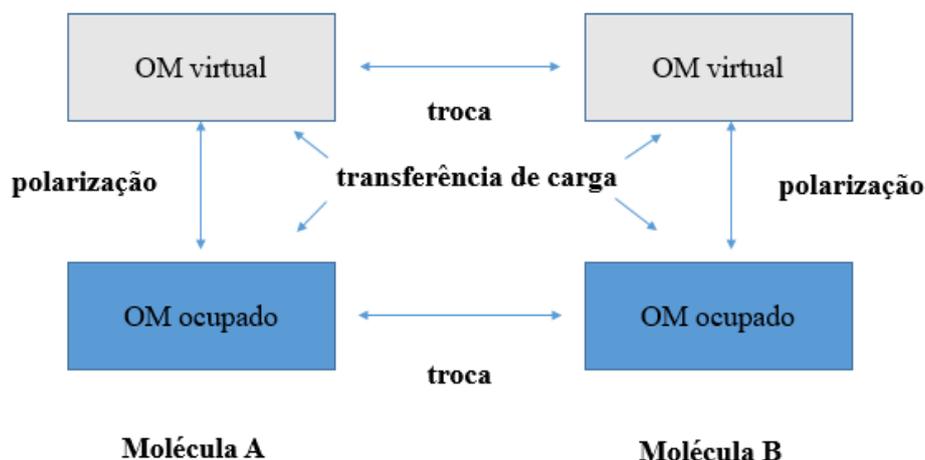


Figura 5: Interação e mistura de orbitais moleculares por meio de varios componentes de interação intermolecular.

O método EDA foi posteriormente estendido a mais de dois fragmento por Chen e Mark Gordon [100]. Valido ressaltar que o método *counterpoise* para a correção do erro de superposição do conjunto de base é, conceitualmente um método de dois fragmentos e portanto, é natural sua inclusão em métodos de fragmentação.

2.9. CONCEITOS ELEMENTARES DA CINÉTICA QUÍMICA

A Cinética Química consiste no estudo das mudanças de composição dos sistemas químicos com o tempo. Tais mudanças são geralmente descritas em termos de velocidades de reação que, por sua vez são afetadas por fatores controláveis experimentalmente como concentração e temperatura. A compreensão da Cinética é fundamental para todos os campos da Química, em particular, em processos que ocorrem em nuvens moleculares interestelares, processos industriais, fármacos, etc.

Nesse capítulo, trataremos de conceitos elementares da Cinética Química baseados em grandezas macroscópicas que mudam no decorrer do tempo.

2.9.1. VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO

A velocidade de uma reação química pode ser compreendida como a variação da

composição de um dos componentes do sistema reacional num determinado intervalo de tempo. É válido comentar que, tais mudanças podem ocorrer nas fases gasosa, líquida ou sólida. Dessa forma, reações que acontecem em uma única fase são reações ditas *homogêneas*. No mesmo raciocínio, reações que se processam em fases distintas são ditas *heterogêneas*.

Na maioria dos casos, as reações químicas ocorrem com formação de um ou mais intermediários e por consequência, acontecem em mais de uma etapa. Essas etapas são chamadas etapas elementares. Caso uma reação química se processe em somente um evento cinético, essa reação é dita *elementar*. Considerando a reação genérica de estequiometria:



A variação das concentrações dos componentes do sistema reacional é chamada *velocidade de reação* e é dada pela seguinte equação diferencial linear:

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} \quad (91)$$

Os sinais negativos sugerem que os reagentes são consumidos ao passo que, os sinais positivos indicam que os produtos estão sendo formados.

2.9.2. LEIS DE VELOCIDADE, ORDEM E MOLECULARIDADE

Em muitos casos, verifica-se que a velocidade de uma determinada reação é proporcional às concentrações dos reagentes elevados a certos valores de potência. Assim, a expressão para a velocidade de uma reação química que ocorre entre os reagentes A e B pode ser escrita como:

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (92)$$

onde k é a constante de velocidade e m e n são as ordens parciais de uma reação em relação aos reagentes A e B respectivamente. A ordem global pode ser dada pela soma das ordens parciais dos reagentes, para esse caso genérico, a soma de m e n .

A molecularidade especifica o número de espécies químicas envolvidas na etapa da reação em questão. Por exemplo, para a reação genérica: $A \rightarrow P$, onde o reagente A se decompõe no produto P.

2.9.3 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

Uma das primeiras aproximações para o cálculo de constantes de velocidade térmicas consiste na Teoria do Estado de Transição. Em conjunto com os cálculos de estrutura eletrônica mostrados no capítulo 1, a Teoria do Estado de transição viabiliza estudos de reações em sistemas quimicamente complexos. A apresentação da TST que segue, tem como base livros textos que são referências na área [101-102].

Nessa seção, trataremos brevemente dos principais aspectos da Teoria do Estado de Transição (TST), que proposta em paralelo por Eyring [103], Evans e Polanyi [104], em 1935, é uma das teorias mais comumente usadas para o cálculo de constantes de velocidade térmicas.

A unificação da teoria do estado de transição e os conceitos de mecânica clássica foi dada inicialmente por Wigner [105] e baseia-se em quatro postulados básicos sendo eles:

- (1) Separação dos movimentos eletrônicos e nucleares de acordo a separação de Born-Oppenheimer;
- (2) Reagentes e produtos distribuídos em seus estados de acordo a distribuição de Maxwell-Boltzmann;
- (3) Aglomerados moleculares que cruzam o estado de transição em direção aos produtos, não retornam em direção aos reagentes;
- (4) No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser separado dos outros e tratado de forma clássica como uma translação.

É valido ressaltar que o estado de transição não é quimicamente estável, dessa

forma, é comum na derivação da teoria, assumir um quase-equilíbrio entre os reagentes e o estado de transição. Supondo a reação elementar:



É necessário definir uma pequena região no topo da barreira de energia potencial chamada de *superfície divisora*. A superfície divisora é ortogonal a coordenada de reação.

No equilíbrio (quase-equilíbrio), pode-se considerar dois tipos de estados de transição, os que seguem no sentido dos produtos e os que seguem no sentido dos reagentes. A concentração das espécies no estado de transição no sentido direto (reagentes para produtos) é N_f^\ddagger e no sentido inverso é N_b^\ddagger . Do Equilíbrio Químico é sabido que a velocidade da reação no sentido direto é igual a velocidade da reação no sentido inverso, logo, a concentração total de espécies no estado de transição provenientes dos sentidos direto e inverso são iguais:

$$N_f^\ddagger = N_b^\ddagger \quad (94)$$

O equilíbrio pode ser escrito da seguinte maneira:

$$N_f^\ddagger + N_b^\ddagger = N^\ddagger = k^\ddagger[A][B] \quad (95)$$

Com os produtos, “removidos” no equilíbrio, ou seja $N_b^\ddagger = 0$ e para que a velocidade da reação no sentido direto seja a mesma que no sentido inverso, temos:

$$N_f^\ddagger = \frac{1}{2}k^\ddagger[A][B] \quad (96)$$

Essa é a hipótese do quase-equilíbrio na Teoria do Estado de Transição. Para o cálculo da velocidade de reação, deve-se considerar que a velocidade média com a qual os estados de transição “cruzam” a barreira é:

$$\frac{dN}{dt}(\text{sentido direto}) \approx \frac{\delta N^\ddagger}{\delta t} \quad (97)$$

O número de estados de transição por volume com velocidade entre v e $v+dv$ em uma direção é δN^\ddagger . O tempo médio, δt para os δN^\ddagger estados de transição cruzarem a

barreira é simplesmente pela razão entre o comprimento δ e a velocidade média \bar{v}_s ,

$$\delta t = \frac{\delta}{\bar{v}_s} \quad (98)$$

Por consequência, a equação (?) pode ser reescrita como:

$$\frac{dN}{dt} = \delta N^\ddagger \frac{\bar{v}_s}{\delta} \quad (99)$$

O número de estados de transição “cruzando” a superfície divisora no sentido dos produtos é a metade do número total de estados de transição. Dessa forma,

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} N^\ddagger \frac{\bar{v}_s}{\delta} \quad (100)$$

Da Mecânica Estatística [106], as velocidades médias moleculares na distribuição de Maxwell-Boltzmann são dadas por:

$$v_m = \left(\frac{2K_bT}{m}\right)^{1/2} \quad (101)$$

Dessa forma, a equação (66) pode ser reescrita como:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} N^\ddagger \left(\frac{2K_bT}{\pi\mu_s}\right)^{3/2} \frac{1}{\delta} \quad (102)$$

Com o equilíbrio (quase-equilíbrio) considerado entre os reagentes e os estado de transição, a constante de equilíbrio é dada por:

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{[A][B]} \quad (103)$$

Da Mecânica Estatística, escreve-se a constante de equilíbrio em termos das funções de partição:

$$K^\ddagger = \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_o/K_bT} \quad (104)$$

Onde Q_{tot}^\ddagger é a função de partição por unidade de volume para o estado de transição, Q_A e Q_B são as funções de partição para os reagentes A e B respectivamente. E_o é o menor nível de energia do estado de transição relativo ao nível mais baixo dos reagentes.

Combinando as equações (102) e (104) temos:

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{2K_bT}{\pi\mu_s}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\delta} \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_o}{K_bT}} [A][B] \quad (105)$$

Na aproximação de Eyring, Evans e Polanyi, a função de partição para a coordenada de reação é considerada como a função de partição translacional. O movimento de translação é considerado como separado dos demais, dessa forma, a função de partição translacional é:

$$Q_{tot}^\ddagger = Q_S Q^\ddagger \quad (106)$$

Onde Q_S é a função de partição para a coordenada de reação e Q^\ddagger a função de partição para os $3N-1$ graus de liberdade restantes. A função de partição para a coordenada de reação (translacional) é dada por:

$$Q_S = \frac{(2\pi\mu_s K_b T)^{1/2} \delta}{h} \quad (107)$$

Substituindo (105) em , temos:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{K_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_o}{K_b T}} [A][B] \quad (108)$$

A lei de velocidade de uma reação é conhecida:

$$\frac{dN}{dt} = k[A][B] \quad (108)$$

Dessa forma, a expressão para a constante de velocidade obtida pela teoria do estado de transição é dada por:

$$k = \frac{K_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_o}{K_b T}} \quad (109)$$

2.9.4. MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Nesta subsecção, apresentaremos um pequeno resumo sobre os detalhes computacionais utilizados para a obtenção dos resultados. As otimizações geométricas dos complexos estudados foram geradas através do pacote GAUSSIAN 09 [107-108] e

GAUSSIAN 16 [109] através da técnica dos gradientes conjugados [110]. Para esse trabalho, utilizamos os métodos: i) Teoria da perturbação Moller-Plesset de segunda ordem (MP2), ii) Método da interação de configurações quadraticas com excitações simples e duplas (QCISD) e iii) Teoria do funcional da densidade (DFT). Nessas otimizações, foram usados os conjunto de funções de base 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVTZ. Subsequente as otimizações, o cálculo das frequências vibracionais foi realizado com a geometria otimizada do respectivo sistema a fim de a segurar a obtenção dos mínimos e dos estados de transição (caracterizadas pela ausência e pela presença de uma única frequência imaginária respectivamente) na hipersuperfície de energia potencial.

Os resultados apresentados nesse capítulo consistem numa apresentação de pontos principais do artigo que consta no apêndice B e de dois manuscritos em preparação. Os artigos são organizados cronologicamente em acordo com seu desenvolvimento. O artigo B1 consiste num estudo teórico da interação O-H \cdots π formada entre o benzeno e água. O sistema vem sido estudado por mais de 40 anos, no entanto, sua estrutura e algumas propriedades permanecem elusivas. Nesse estudo, utilizamos diferentes funcionais da densidade, contendo correções de dispersão, combinados com bases atômicas contendo funções de polarização e difusas. O objetivo de parte desse estudo foi traçar uma metodologia computacional consistente para estudar sistemas maiores subsequentes do trabalho (naftaleno-dímero de água e acenaftileno-trímero de água). Os funcionais de densidade utilizados são mostrados na tabela 1:

Tabela 1: Funcionais de densidade e bases empregados no *Benchmark*

Método	Base
MPWB1K	6-311++G(d,p)
M05-2X	aug-cc-pVTZ

M06

M06-2X

B97-D

B97-D3

B3LYP

Comparamos os resultados com métodos de teoria de perturbação em segunda ordem . Dessa forma, avaliamos o efeito da contribuição dispersão para a estabilidade do complexo. Investigamos também os modos vibracionais intermoleculares, recentemente observadas no espectro infravermelho distante, sendo alguns deles associados aos movimentos de libração da molécula de água ligada.

No manuscrito B2 (em preparação), apresentamos um estudo DFT das interações intermoleculares formadas entre o naftaleno e o dímero de água. Nesse estudo, analisamos as configurações mais energeticamente favoráveis através de métodos de fragmentação, o impacto da microssolvatação nos modos vibracionais através dos espectros do infravermelho e espalhamento Raman. Os resultados obtidos foram comparados aos de um método de teoria de perturbação em segunda ordem. Por fim, apresentamos uma cinética de reorientação do dímero de água sobre a molécula de naftaleno no contexto da Teoria do Estado de Transição.

Por fim, no manuscrito B3 (em preparação), apresentamos um estudo DFT das interações intermoleculares formadas entre o acenaftileno e o trímero cíclico de água. Nesse estudo, analisamos as configurações mais energeticamente favoráveis através de métodos de fragmentação, o impacto da microssolvatação nos modos vibracionais através dos espectros do infravermelho e espalhamento Raman e por fim apresentamos uma

cinética de inversão da ligação O-H do trímero de água na configuração ddu sobre a molécula de acenaftileno no contexto da Teoria do Estado de Transição (TST).

CAPÍTULO 3 - APLICAÇÕES , RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. BENZENO-ÁGUA 1:1

Nesta seção são apresentados os principais resultados publicados no artigo B1. Nessa parte, empregamos diferentes funcionais de densidade para estudar a interação O-H \cdots π entre o benzeno e a água e comparamos os resultados com a teoria de perturbação Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e com o método da interação de configurações quadráticas com excitações simples e duplas (QCISD) com os conjuntos de bases 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVTZ. No contexto da teoria do funcional da densidade (DFT), avaliamos o papel das correções de dispersão e da não localidade com funcionais meta-híbridos na estabilidade do complexo 1:1. Enfatizamos também os modos de intermoleculares de Van de Waals e os modos de libração da molécula de água ligada ao benzeno.

A ligação O-H \cdots π formada entre o benzeno e a água exibe um leve caráter direcional, no entanto, devido a natureza da ligação, provavelmente não tenha simetria fixa. Gotch e Zwier [111] consideraram 24 operações permitidas de grupos de simetria de permutação-inversão para descrever o complexo benzeno-água 1:1. Como bem sabido na literatura, a configuração desse complexo onde a molécula de água preservando a simetria C_{2v} onde o oxigênio encontra orientado sobre o eixo C_6 da molécula de benzeno é caracterizado como um ponto de sela. Muito provavelmente, na configuração do complexo que corresponde a um mínimo global, o oxigênio da água está ligeiramente deslocado do eixo C_6 e com um dos seus hidrogênio apontando para o anel aromático da molécula de benzeno conforme ilustrado na figura 6. A interação intermolecular é predominantemente originada das interações dipolo-quadrupolo ($\propto R^{-4}$) e quadrupolo-

quadrupolo ($\propto R^{-5}$), numa orientação fixa. A contribuição restante é devida as onipresentes interações de Van der Waals (R^{-6}).

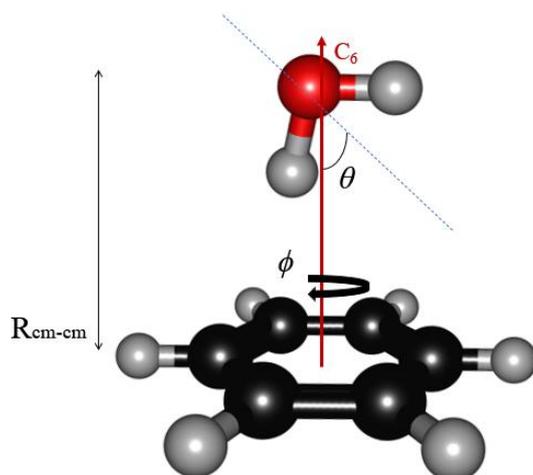


Figura 6. Estrutura arbitrária do complexo benzeno-água 1:1. O ângulo θ é definido entre o eixo C_6 do benzeno e o eixo C_2 da água, considerando as simetrias D_{6h} do benzeno e C_{2v} da água; ϕ é o ângulo torsional em torno do eixo C_6 do benzeno e $R_{\text{cm-cm}}$ é a distância entre os centros de massa da moléculas de benzeno e água.

3.1.1. ASPECTOS ESTRUTURAIS

Conforme mostrado na figura 6, a estrutura mais aceitável para o complexo benzeno-água exibe uma simetria axial com uma distância de equilíbrio entre os centros de massa ($R_{\text{cm-cm}}$) com valores entre 2,97-3,34 Å [111-113]. A molécula de água pode girar livremente próximo ao eixo C_6 do benzeno (indicado pelo ângulo ϕ na figura 6) o que dá origem aos modos intermoleculares mais baixos do complexo. Em muitos casos já reportados anteriormente, é possível verificar que o complexo resultante está em uma configuração de ponto de sela [114]. Geralmente, esse problema é explicado devido ao uso de um conjunto de funções limitado ou até mesmo o método empregado nos cálculos. A figura 6 apresenta a geometrias otimizadas nos diferentes níveis propostos (tabela 1) com o conjunto de funções de base mínimo considerado para a descrição desse complexo, nesse caso o conjunto 6-311++G(d,p). A figura C1 no apêndice C apresenta as geometrias otimizadas com a base 6-311++G(d,p). Mais a frente na discussão, demonstramos que as

estruturas são mínimos verdadeiros nas hipersuperfícies de energia potencial através da análise vibracional.

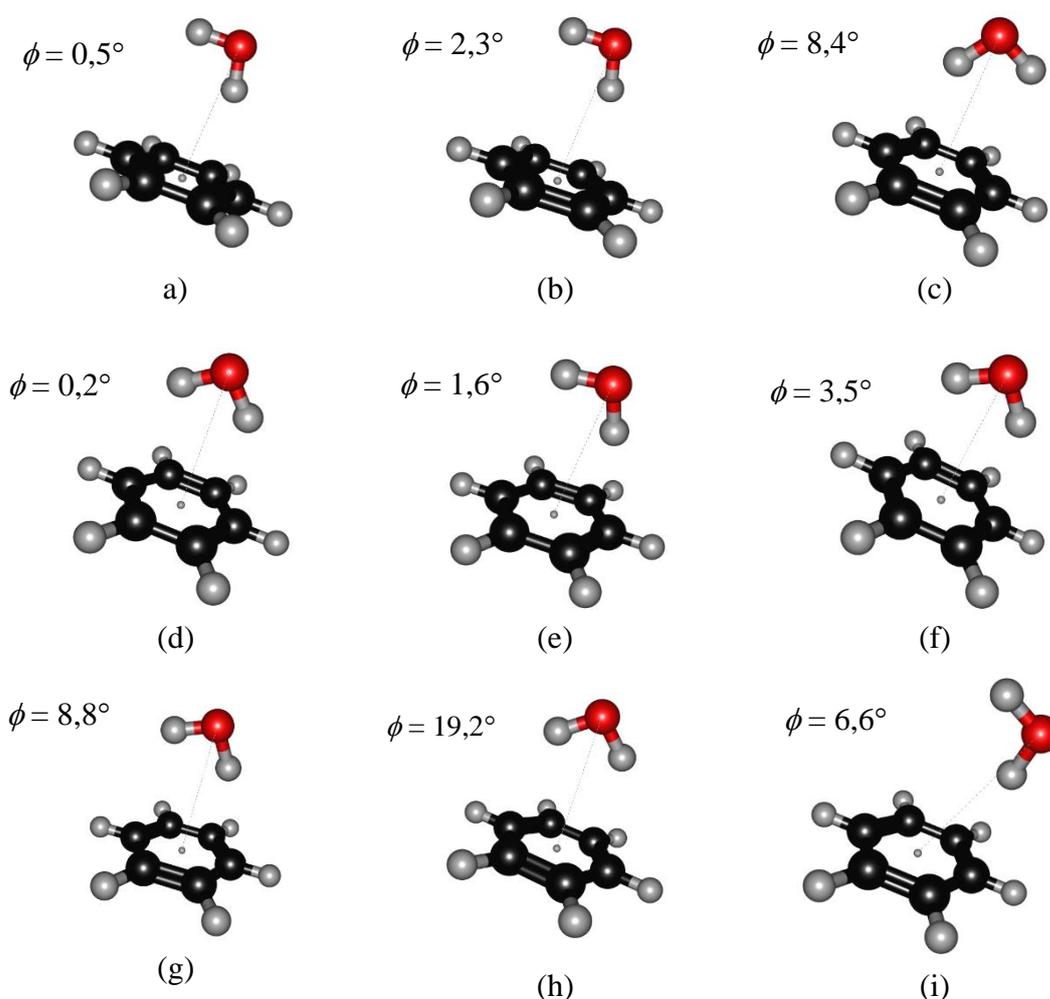


Figura 7. Geometrias otimizadas do complexo benzeno-água nos diferentes níveis de cálculo com 6-311++G(d,p). (a) MP2, (b) QCISD, (c) MPWB1K, (d) M05-2X, (e) M06, (f) M06-2X, (g) B97-D, (h) B97-D3, (i) B3LYP.

Em nível MP2 com os conjuntos de base 6-311++G(d,p) ou aug-cc-pVTZ, obtemos que os valores calculados do ângulo diedro, ϕ , é ligeiramente eclipsado com uma ($\phi = 0,5-0,6^\circ$). Essa estrutura eclipsada é muito semelhante a estrutura obtida no nível QCISD/6-311++G(d,p). Do ponto de vista experimental, é difícil a obtenção da orientação relativa da molécula de água, no entanto, esses níveis de teoria *ab initio* sugerem que a configuração eclipsada é energeticamente favorável quando comparada a configurações alternadas que são encontradas com um ponto de sela (figura 8). No caso das estruturas obtidas com funcionais meta-híbridos, HMDFT/6-311++G(d,p), também

foram obtidas configurações ligeiramente eclipsadas, no entanto, com a mudança do conjunto de funções de base para aug-cc-pVTZ, a configuração parece depender da quantidade de funções de troca não-locais incluídas de forma parametrizada no funcional. No caso do funcional MPWB1K, com ambos conjuntos de funções de base, foram obtidas configurações quase eclipsadas ($\phi = 8,4^\circ$ and $7,7^\circ$ respectivamente). Com M05-2X/6-311++G(d,p), a configuração obtida é bastante eclipsada ($\phi = 0,2^\circ$), enquanto que, com a mudança do conjunto de funções de base para aug-cc-pVTZ, o mínimo é encontrado numa configuração alternada ($\phi = 29,9^\circ$). Resultados semelhantes são obtidos com M06-2X. Com o conjunto 6-311++G(d,p), o ângulo obtido foi de $\phi = 3,5^\circ$ e com a mudança do conjunto de base para aug-cc-pVTZ, o valor encontrado do ângulo foi de $\phi = 30,0^\circ$. Isso não é observado para o funcional M06 que preserva a estrutura eclipsada com a mudança do conjunto de bases de 6-311++G(d,p) para aug-cc-pVTZ ($\phi = 1,6-1,7^\circ$), de acordo com MP2 e QCISD.

Resultados anteriores mostram que a inclusão de uma correção de dispersão num funcional GGA puro [66] também preserva uma configuração quase eclipsada, o entanto, considerando a dispersão semi-empírica via amortecimento de Becke e Johnson [67], a orientação do complexo é intermediária a alternada e eclipsada. Com B97D3/6-311++G(d,p), o ângulo foi obtido com valor de $\phi = 19,2$ e com a mudança do conjunto de funções de base para aug-cc-pVTZ, o valor encontrado foi de $\phi = 8,6$. A estrutura menos confiável do complexo benzeno-água foi encontrada com B3LYP.

Com a base 6-311++G(d,p) foi obtida uma estrutura ligeiramente eclipsada e uma estrutura quase alternada com a base aug-cc-pVTZ. B3LYP mostra uma geometria questionável com as distâncias entre os centros de massa ($R_{\text{cm-cm}}$) superestimadas. Para esse complexo $R_{\text{O...cm}} \gtrsim R_{\text{cm...cm}}$ tem valores menores que 2%. Nesse trabalho, consideraremos a partir de agora comparações com nossas distâncias calculadas $R_{\text{O...cm}}$.

Na tabela 2 apresentamos outros parâmetros geométricos importantes calculados com os dois conjuntos de funções de base propostos e comparamos com resultados teóricos e experimentais anteriores.

Tabela 2. Parâmetros geométricos otimizados do complexo benzeno-água 1:1 e da água ligada (distância in Å e ângulos em graus) nos diferentes níveis.

	$R_{\text{OH}\cdots\text{cm}}$	$R_{\text{O}\cdots\text{cm}}$	θ	$r_{\text{O-H}}$ (doador)	$r_{\text{O-H}}$ (livre)	H $\hat{\text{O}}\text{H}$
Método	6-311++G(d,p)					
MP2	2,445	3,353	39,9	0,962	0,960	102,5
QCISD	2,539	3,436	40,6	0,960	0,959	102,8
MPWB1K	2,671	3,351	23,3	0,953	0,951	103,9
M05-2X	2,574	3,357	11,3	0,961	0,959	104,0
M06	2,607	3,434	31,8	0,963	0,959	104,2
M06-2X	2,614	3,220	2,1	0,962	0,960	103,3
B97-D	2,581	3,343	22,4	0,968	0,965	103,0
B97-D3	2,751	3,319	6,7	0,967	0,966	102,4
B3LYP	2,939	3,878	62,1	0,965	0,962	104,8
	aug-cc-pVTZ					
MP2	2,397	3,304	39,2	0,965	0,961	103,4
MPWB1K	2,600	3,357	19,0	0,953	0,951	104,1
M05-2X	2,435	3,297	36,3	0,961	0,958	104,6
M06	2,541	3,383	30,3	0,962	0,958	104,0
M06-2X	2,520	3,218	18,6	0,962	0,960	103,3
B97-D	2,492	3,396	37,7	0,968	0,965	103,7
B97-D3	2,557	3,407	23,4	0,968	0,965	103,4
B3LYP	2,881	3,823	66,4	0,964	0,961	104,9
Expt./Teor. ^a	-	2,97	~49	-	-	-
Expt. ^b	-	3,347(5)	20 \pm 15	-	-	-
Expt. ^c	-	3,329	37	-	-	-

^a Ref [13]; ^b Ref [12]; ^c Ref [14] do artigo B1. A distância experimental refere-se a $R_{\text{cm}\cdots\text{cm}}$.

A despeito dos resultados obtidos com a base 6-311++G(d,p), com MP2 e QCISD, obtemos valores de $R_{\text{O}\cdots\text{cm}}$ de 3,35 e 3,44 Å, que estão em boa concordância com o valor estimado experimentalmente por Suzuki e colaboradores [113] de aproximadamente 3,35 Å. No entanto, considerando os dados experimentais de Gotch e Zwier [111], esse valor pode ser menor (2,97 Å). Esses mesmos valores quando calculados com HMDFT e DFT-D parecem ser descritos de forma muito semelhante ao MP2 e QCISD. O funcional MPWB1K dá valores na faixa de 3,34 -3,36 Å e o funcional M05-2X dá valores entre 3,30 -3,36 Å que estão em concordância com valores experimentais. Entre os funcionais

HMDFT, somente o M06 dá valores de $R_{O...cm}$ entre 3,38-3,43 Å que é semelhante ao QCISD, enquanto que M06-2X produz valores menores (entorno de 3,22 Å) usando os dois conjuntos de funções de base. Os resultados obtidos com os dois funcionais em DFT-D também são consistentes com as previsões experimentais; ou seja, 3,34-3,40 Å com B97-D e 3,32-3,41 Å com B97-D3, com os conjuntos de base 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVTZ.

Para uma descrição rigorosa da geometria do complexo benzeno-água, relatamos o ângulo θ , conforme indicado na Figura 6. As estimativas experimentais de Gotch e Zwier [111] é de 49°, enquanto este mesmo ângulo é estimado em 37° por Gutowsky e colaboradores [115]. Novamente, os resultados com MP2 e QCISD concordam bem com os resultados experimentais. Os valores de θ obtidos com MPWB1K usando os dois conjuntos de base propostos estão entre 19-24°, o que é plenamente aceitável com os valores experimentais obtidos por Suzuki e colaboradores [113]. M06 parece ser um bom método HMDFT para a descrição da geometria do complexo benzeno-água usando os conjuntos de base 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVTZ com valores de θ entre 30-32°. Por outro lado, M05-2X e M06-2X apresentam maiores variações com a melhoria do conjunto de base (6-311++G(d,p) \rightarrow aug-cc-pVTZ), nesse caso $\theta = 11-36^\circ$ e $\theta = 2-19^\circ$, respectivamente. Com B3LYP, o ângulo é mal descrito com valores entre $\theta = 62-66^\circ$, com ambos conjuntos de base e os valores obtidos estão fora da faixa experimental.

3.1.2. MOMENTO DIPOLO E CONSTANTES ROTACIONAIS

O momento dipolo do complexo benzeno-água já foi medido experimentalmente com experimentos baseados no efeito Stark [116]. O momento dipolo do complexo depende do estado rotacional, variando de 1,65D a 2,00 D. No entanto, devido a complexidade das rotações internas do complexo, as transições do estado fundamental rotacional desse complexo são determinadas apenas aproximadamente, o que implica

diretamente na medida do momento dipolo. Além disso, de acordo com a estrutura hiperfina não resolvida [115], a medida do momento dipolo corresponde a uma projeção no eixo C_6 do benzeno. Com relação ao momento dipolo da molécula de água, a medida implica em uma polarização elétrica de ~ 0.5 D [116] mediante a formação do complexo. Na tabela 3, reportamos o momento dipolo total calculado nos níveis propostos para a molécula de água isolada e para o complexo.

Tabela 3. Valores calculados dos momentos dipolo (em D) para a água isolada e para o complexo benzeno-água, e constantes rotacionais (in MHz) para o complex nos diferentes níveis.

Method	μ_{H_2O}	μ_{bz-wt}	A	B	C
	6-311++G(d,p)				
MP2	2,19	2,46	2818,6899	2022,6352	2018,9747
QCISD	2,16	2,43	2813,5221	1961,7001	1956,3774
MPWB1K	2,17	2,59	2886,5306	2057,7654	2052,2062
M05-2X	2,22	2,28	2848,1623	2111,8249	2103,3019
M06	2,18	2,20	2910,3060	1970,6154	1951,3441
M06-2X	2,18	2,64	2843,1379	2130,5503	2122,3825
B97D	2,12	2,53	2809,7682	2035,0925	2031,3839
B97-D3	2,13	2,56	2811,7733	2063,9048	2056,0665
B3LYP	2,15	2,44	3181,4499	1657,3544	1562,1652
	aug-cc-pVTZ				
MP2	1,86	2,26	2866,9860	2064,5658	2056,0433
MPWB1K	1,88	2,37	2896,7383	2050,3271	2042,9297
M05-2X	1,92	2,40	2879,2819	2079,5926	2079,2008
M06	1,84	2,33	2921,0963	2013,3557	1995,9042
M06-2X	1,90	2,45	2857,0198	2157,2412	2148,7401
B97-D	1,80	2,22	2855,8927	1987,5069	1976,3468
B97-D3	1,80	2,28	2870,0034	1985,1338	1971,2961
B3LYP	1,85	2,18	3164,3196	1693,3087	1603,1456
Expt.	1,855 ^a	1,75–1,94 ^b	$\sim 2750^c$	1994,7735(2) ^c	-

^a Ref. [63]; ^b Ref. [22]; ^c Ref. [14] do artigo B1

De modo geral, nossos resultados sugerem que o momento dipolo da água isolada é mais sensível do que o momento dipolo do complexo benzeno-água, em relação a melhora do conjunto de base (6-311++G(d,p) \rightarrow aug-cc-pVTZ). Além disso, com o uso do conjunto de base aug-cc-pVTZ, temos um excelente acordo com os resultados experimentais para a molécula de água isolada (1,855D) principalmente com MP2,

MPWB1K, M06 e B3LYP. No caso do complexo, o momento dipolo total calculado com esses métodos variam de 2,20 D e 2,45 D, com a base 6-311++G(d,p) e de 2,18 D a 2,45 D com o conjunto de base aug-cc-pVTZ. Levando em consideração a projeção do dipolo em C_6 e o nosso ângulo estimado θ para cada estrutura (vide figura 6), esses valores tendem a diminuir dependendo da magnitude de θ . Por exemplo, no caso do MP2 e QCISD, usando o conjunto de base 6-311++G(d,p), obtemos valores de 1,67 D e 1,85 D, respectivamente, o que é de acordo com a faixa experimental. No entanto, com o 6-311++G(d,p), MP2 e QCISD produzem uma baixa polarização após a complexação de ~ 0.3 D quando comparada com o dado experimental ($\sim 0,5$ D). Nesse sentido, a melhor descrição dessa polarização foi encontrada com MP2/aug-cc-pVTZ com valor de $\sim 0,4$ D. Por outro lado, os métodos HMDFT produzem efeitos de polarização aceitáveis com o conjunto de base 6-311++G(d,p) como com MPWB1K ($\sim 0,3$ D) e M06-2X ($\sim 0,6$ D). A melhora do conjunto de base para aug-cc-pVTZ, leva essa polarização para $\sim 0,5$ D com MPWB1K e mantém em $\sim 0,6$ D com M06-2X. No caso da DFT-D, com o conjunto de base 6-311++G(d,p), obtemos o efeito de polarização moderado com B97D ($\sim 0,2$ D) e um efeito de polarização maior com B97-D3 ($\sim 0,4$ D). Com a melhora do conjunto de funções de base, o efeito é de $\sim 0,4$ D e $\sim 0,5$ D, respectivamente.

Nossos resultados sugerem que somente nessa análise, pode-se supor que o B3LYP é um método apropriado na descrição da redistribuição de carga do complexo benzeno-água. Com ambos os conjuntos de base, a polarização é de 0,3 D. Não obstante, o resultado é meramente fortuito, uma vez que a geometria do complexo é bastante questionável em comparação aos dados experimentais.

Em relação as constantes rotacionais, os valores experimentais já reportados anteriormente são de A ~ 2750 MHz e (B - C) cerca de 45-49 MHz. Nos nossos cálculos,

encontramos $A > B \cong C$, muito embora nossos valores de B e C estejam fora da faixa experimental. Entre os métodos HMDFT, obtemos valores entre 5,6 MHz (MPWB1K) a 19,3 MHz (M06) com a base 6-311++G(d,p). Ainda com 6-311++G(d,p), os métodos DFT-D produzem 3,7 MHz (B97-D) e 7,8 MHz (B97-D3). Por outro lado, com a mudança do conjunto de base para aug-cc-pVTZ, esses valores são aumentados 11,2 MHz (B97-D) e 13,8 MHz (B97-D3). A exceção se deve ao caso do B3LYP que superestima essa diferença, produzindo valores maiores que 90 MHz com os conjuntos de base considerados. Conforme apresentado na tabela 3, todos esses métodos estão longe de descrever aspectos dinâmicos da rotação interna do complexo, o que implica numa descrição imprecisa de suas constantes rotacionais.

3.1.3. COMPLEXAÇÃO, ENERGIAS DE DISSOCIAÇÃO E CORREÇÕES

Nessa subseção, discutiremos os componentes de energia para o complexo benzeno-água dentro dos diferentes níveis de cálculo. Na tabela 4, apresentamos as energias de complexação calculadas e dissociação corrigida com BSSE e ZPVE. Além disso, relatamos algumas estimativas experimentais disponíveis para a dissociação do complexo. Dentre os cálculos *ab initio*, MP2 exhibe os maiores valores absolutos para a complexação e uma estimativa razoável para a dissociação, após incluir as correções. Com o conjunto de base 6-311++G(d,p) a energia de complexação é de -4,19 kcal/mol, enquanto que $D_0^{cp} = 1,89$ kcal/mol. Com QCISD/6-311++G(d,p), a energia de complexação foi de -3,80 kcal/mol e $D_0^{cp} = 1,47$ kcal/mol. No entanto, devido a planicidade das hipersuperfícies de energia potencial obtidas com MP2 e QCISD com o conjunto de base 6-311++G(d,p), foi necessário calcular o ZPVE através de uma correção anarmônica para a obtenção de uma energia de dissociação consistente (vide tabela C1). O problema é contornado com uso do conjunto de base aug-cc-pVTZ onde a correção

harmonica do ZPVE é suficiente para a descrição de D_0^{cp} .

Tabela 4. Energias de complexação, relaxação e corrigida pelo *counterpoise* (incluindo ZPVE) energias de ligação (em kcal/mol) do complexo benzeno-água com diferentes níveis.

Método	ΔE_e	Δ_{relax}	D_e^{cp}	D_0^{cp}
			6-311++G(d,p)	
MP2	-4,19	0,24	2,64	1,89 ^a
QCISD	-3,80	0,08	2,10	1,47 ^a
MPWB1K	-3,49	0,03	2,87	1,77
M05-2X	-4,29	0,05	3,74	2,79
M06	-3,64	0,02	3,03	2,38
M06-2X	-4,64	0,06	3,99	3,07
B97-D	-4,32	0,03	3,66	2,78
B97-D3	-4,46	0,06	3,78	2,89
B3LYP	-2,06	0,07	1,67	0,85
			aug-cc-pVTZ	
MP2	-4,24	0,02	3,35	1,93
MPWB1K	-2,62	0,03	2,54	1,45
M05-2X	-3,69	0,02	3,56	2,46
M06	-3,09	0,03	2,79	1,26
M06-2X	-3,95	0,05	3,81	2,69
B97-D	-3,52	0,02	3,41	2,48
B97-D3	-3,56	0,03	3,41	2,45
B3LYP	-1,53	0,01	1,45	0,64
			Experimental	
Ref. ^b	-	-	-	1,44
Ref. ^c	-	-	-	1,63–2,78
Ref. ^d	-	-	-	2,25 ± 0,28
Ref. ^e	-	-	-	2,44 ± 0,09

^a Usando correção anarmônica com MP2; ^b Ref. [5]. ^c Ref. [13]. ^d Ref. [15]. ^e Ref. [19] do artigo B1.

Em relação aos métodos HMDFT, notamos que os funcionais M05-2X e M06-2X geram maiores valores absolutos para a energia de complexação com as menores reduções para a obtenção da energia de dissociação corrigida D_0^{cp} . Por exemplo, usando o conjunto de base 6-311++G(d,p), o funcional M06-2X leva a $D_0^{cp} = 3,07$ kcal/mol, ou seja, um valor superior as estimativas experimentais (1,44 – 2,44 kcal/mol). Mesmo com a melhorando do conjunto de funções de base para aug-cc-pVTZ, o valor com M06-2X permanece acima do limite superior de dissociação, ou seja, $D_0^{cp} = 2,69$ kcal/mol. Para calcular esse propriedade usando HMDFT, julgamos que o funcional MPWB1K é o mais

adequado (e comparável com resultados *ab initio*), levando a valores de $D_0^{cp} = 1,77$ kcal/mol com 6-311++G(d,p) e de $D_0^{cp} = 1,45$ kcal/mol com aug-cc-pVTZ.

No âmbito das correções de dispersão empíricas na família dos funcionais B97-D, obtemos altos valores absolutos para a energia de complexação, bem como pequenas reduções até obter o limite de dissociação do complexo. Usando o conjunto 6-311++G(d,p), B97-D leva a $D_0^{cp} = 2,78$ kcal/mol, que é reduzido melhorando o conjunto de base para aug-cc-pVTZ para $D_0^{cp} = 2,48$ kcal/mol. De forma semelhante, B97-D3 produz energias de dissociação corrigidas de $D_0^{cp} = 2,89$ kcal/mol com 6-311++G(d,p) e de $D_0^{cp} = 2,45$ kcal/mol com aug-cc-pVTZ. Este último valor é um limite superior da faixa experimental estimada para a dissociação do complexo benzeno-água. Ao contrário dos casos dos métodos HMDFT e DFT-D, a estimativa de dissociação do complexo usando B3LYP é a pior nesta série, o que dá valores inferiores a 1 kcal / mol usando ambos os conjuntos de base. Seguramente, os valores obtidos com B3LYP estão muito abaixo de estimativas experimentais para a dissociação do complexo.

3.1.4 MODOS INTERMOLECULARES E SHIFTS DAS FREQUÊNCIAS DA ÁGUA LIGADA

Com avanços recentes na espectroscopia de absorção de THz, a atribuição de modos intermoleculares de van der Waals (vdW) de pequenos agregados moleculares [117]. Para o complexo benzeno-água, o modo vibracional mais baixo é caracterizado por um movimento de translação-rotação impedida da molécula de água [118] em relação ao anel benzênico. Esse modo também pode aparecer como uma roação impedida entorno de ϕ (vide figura 6), combinada com uma pequena nutação do benzeno. No entanto, devido a baixa faixa de frequência desses modos de vdW e da rotação interna quase livre da água, não é uma tarefa simples fazer a atribuição correta desses modos. Gotch e Zwier [111] determinaram ainda na década de 90 a estrutura vdW desse complexo em termos

de um sistema de eixos que gira com a molécula de água. Nessa subseção, analisamos esses modos intermoleculares usando os diferentes níveis de teoria propostos. As rotações impedidas de água ligada em torno do eixo C_6 são geralmente caracterizadas por modos de libração, denotados por rocking (R), wagging (W) e twisting (T). Contudo, a observação clara desses modos depende do ambiente confinante, bem como do método empregado para realizar a análise vibracional. Por exemplo, nossa análise indica a dependência e a sensibilidade do método empregado para calcular esses modos de vdW (vide Tabela 5). Conforme exibido na Figura 8, existem seis modos vibracionais vdW (# 1 a # 6) no complexo com atividade de IV moderada, em relação ao movimento da molécula de água em relação ao anel de benzeno. Aqui, ilustramos esses modos apenas para o nível MP2/6-311++G(d,p), onde três deles são assintoticamente correlacionados às translações da molécula de água e os outros três modos são caracterizados por movimentos libracionais (rotações impedidas de água ligada).

Para realizar esta análise, separamos os fundamentos do vdW em duas categorias: (a) rotações-translações impedidas, denotadas por I, II e III; e (b) modos de libração, assemelhando-se à twisting ($\sim T$), rocking ($\sim R$) e wagging ($\sim W$) da água ligada. Tentamos comparar esses modos com a descrição inicial de Gotch e Zwier [111], embora seja difícil saber se estamos lidando com os mesmos fundamentos, devido à semelhança de alguns deles, bem como com a mudança de movimento considerando os níveis de cálculo. Em geral, melhorar a precisão do método não garante que esses modos aparecerão na mesma ordem. Além disso, conforme relatamos na Tabela 4, a descrição desses modos é fortemente dependente do nível de aproximação usado nos cálculos.

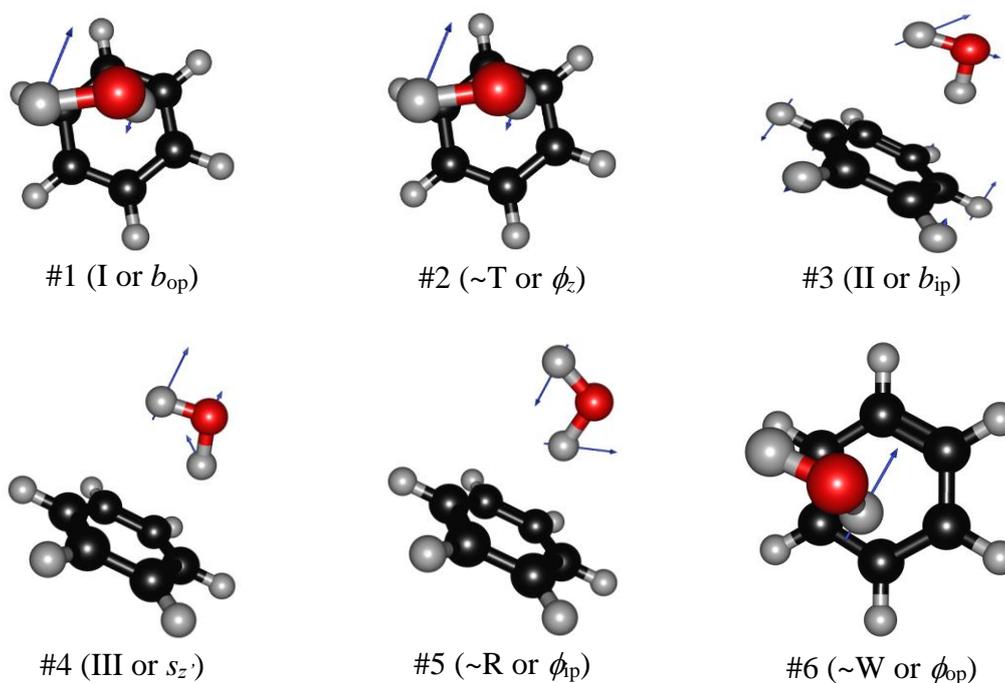


Figura 8. Modos intermoleculares de vdW (em nível MP2/6-311++G(d,p)) no benzeno-água comparado com o sistema de eixos propostos por Gotch and Zwier [cit].

No trabalho de Gotch e Zwier [111], identificamos um modo (s_z) que pode ser relacionado ao nosso modo calculado # 4 obtido com MP2 / 6-311 ++ G (d, p). É o estiramento do centro de massa da água ao longo do eixo C_6 do benzeno (figura 7), com frequência experimentalmente estimada em 60 cm^{-1} . Porém, o valor calculado com MP2 / 6-311 ++ G (d, p) é de 98 cm^{-1} para este modo. O modo de curvatura no plano da molécula de água (b_{ip}) é experimentalmente estimado em 43 cm^{-1} , parece ser nosso modo # 3 (II), calculado como sendo 49 cm^{-1} , e o modo *bending* perpendicular ao plano de a molécula de água (b_{op}), cujo valor de frequência não é estimado experimentalmente, pode ser relacionada à menor fundamental calculada. Em relação aos modos de libração, identificamos que nosso modo $\sim T$ é semelhante à rotação interna em torno de z (ϕ_z), cuja frequência não é reportada experimentalmente. Além disso, parece que o modo $\sim R$ corresponde à torção da molécula de água em seu plano (ϕ_p), estimada em 94 cm^{-1} , para a qual nosso valor calculado é 119 cm^{-1} . Finalmente, nosso modo $\sim W$ parece ser a torção da molécula de água para fora do plano, perpendicular ao anel benzênico (ϕ_{op}), cuja

frequência não é relatada experimentalmente.

Em relação aos *shifts* dos modos O-H da água após a complexação (vide tabela A2), notamos que os níveis de cálculos considerados aqui são consistentes para fazer uma melhor previsão da espectroscopia vibracional. Do ponto de vista experimental [119], os *shifts* dos modos de estiramento simétricos ($\Delta\nu_1$) and assimétricos ($\Delta\nu_3$) são de -21 e -20 cm^{-1} , respectivamente no complexo benzeno - água. Com o conjunto de base 6-311++G(d,p), o MP2 apresenta valores excelentes para os *shifts*, ou seja, -21 e -26 cm^{-1} , embora esses valores são subestimados com a melhoria do conjunto de basa para aug-cc-pVTZ com valores de -39 e -33 cm^{-1} , respectivamente. Com QCISD/6-311++G(d,p) apresenta valores de -7 e -15 cm^{-1} . É importante mencionar que, entre os métodos HMDFT usando 6-311++G(d,p), o deslocamento simétrico calculado é geralmente pequeno, exceto para M06 que superestima esse deslocamento dando -41 cm^{-1} . Além disso, notamos que para a família B97-D com 6-311++G(d,p), os deslocamentos simétricos calculados também são pequenos, ou seja, -7 cm^{-1} com B97-D e -6 cm^{-1} com B97-D3. Surpreendentemente, B3LYP fornece valores excelentes para ambos os deslocamentos usando o conjunto de base 6-311++G(d,p) ($\Delta\nu_1 = -24 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\nu_3 = -19 \text{ cm}^{-1}$), embora esses valores sejam novamente resultados fortuitos. De fato, melhorando o conjunto de base para aug-cc-pVTZ, $\Delta\nu_1 = -7 \text{ cm}^{-1}$ com B3LYP. De modo geral, apesar dos baixos valores calculados para o *shift* do modo de estiramento simétrico O-, o *shift* do modo de estiramento assimétrico é melhor descrito por esses níveis de cálculo.

Tabela 5. Modos vibracionais calculados e shifts ($\Delta\nu_j = \nu_j^{bw} - \nu_j^w$) da água ligada após a complexação em diferentes níveis.

Method	ν_1	$\Delta\nu_1$	ν_2	$\Delta\nu_2$	ν_3	$\Delta\nu_3$
	6-311++G(d,p)					
MP2	3864	-21	1645	16	3977	-26
QCISD	3882	-7	1670	16	3976	-15
MPWB1K	3964	-9	1659	26	4061	-21
M05-2X	3897	-1	1615	34	3976	-22
M06	3849	-41	1595	17	3985	-29

M06-2X	3888	-6	1623	28	3975	-25
B97-D	3728	-7	1615	26	3834	-16
B97-D3	3733	-6	1623	31	3823	-28
B3LYP	3793	-24	1613	10	3904	-19
aug-cc-pVTZ						
MP2	3783	-39	1631	3	3915	-33
MPWB1K	3937	-10	1667	11	4035	-19
M05-2X	3839	-25	1613	5	3945	-19
M06	3820	-43	1625	14	3954	-29
M06-2X	3852	-19	1629	13	3940	-35
B97-D	3700	-15	1615	3	3814	-13
B97-D3	3695	-24	1625	10	3809	-19
B3LYP	3770	-7	1633	6	3880	-19
Experimental						
Ref. ^a	3616.9	-21	1600.9	11	3714.0	-20

^a Ref. [4] do artigo B1

3.1.5 CONSIDERAÇÕES

Nessa seção, avaliamos parâmetros geométricos, momento de dipolo, constantes de rotação, energia de interação e fundamentos característicos de vdW foram comparativamente examinados no contexto de cálculos de estrutura eletrônica. Além disso, avaliamos os efeitos da interação de troca não local e dispersão empírica dentro do DFT, comparando os resultados com os níveis teóricos de MP2 e QCISD. Nosso estudo revela que para sistemas fracamente ligados dominados por interações vdW, como benzeno-água, a inclusão de troca não local (via HMDFT) e dispersão semi-empírica (via DFT-D) pode não ser suficientemente calibrada para obter uma descrição completa do complexo. Resumimos nossos resultados na tabela 6 (tabela de satisfação) levando em consideração resultados experimentais e pensando em investigações de complexos maiores do que o benzeno-água 1:1.

Tabela 6. Qualidade geral/performance dos métodos para descrever as propriedades do complexo benzeno-água 1:1

Método	Propriedades			Modos vibracionais	
	geometria	eletrostática	energética	vdW	água ligada
	6-311++G(d,p)				
MP2	bom	justo	bom	bom	justo
QCISD	bom	bom	bom	bom	justo
MPWB1K	bom	bom	bom	pobre	justo

M05-2X	justo	justo	pobre	pobre	pobre
M06	bom	bom	bom	pobre	pobre
M06-2X	justo	pobre	pobre	justo	pobre
B97-D	bom	justo	pobre	bom	pobre
B97-D3	justo	pobre	pobre	justo	Pobre
B3LYP	pobre	Justo	pobre	pobre	excelente
aug-cc-pVTZ					
MP2	excelente	excelente	bom	justo	pobre
MPWB1K	justo	bom	bom	justo	justo
M05-2X	bom	justo	bom	justo	excelente
M06	bom	bom	justo	pobre	pobre
M06-2X	justo	justo	pobre	justo	justo
B97-D	bom	justo	justo	justo	justo
B97-D3	justo	justo	justo	justo	excelente
B3LYP	pobre	bom	pobre	pobre	justo

3.2. NAFTALENO-DÍMERO DE ÁGUA

Nesta seção são apresentados os principais resultados publicados no manuscrito B2 que consiste no estudo das interações entre a molécula de naftaleno e o dímero de água. Sistemas onde há aglomerados de água interagindo com a molécula de naftaleno vem sendo estudados nas últimas duas décadas. O foco principal tem sido o estudo da interação entre a molécula de naftaleno na forma radicalar ou iônica com os aglomerados de água motivados por determinadas condições do ambiente interestelar [120-121] já que, sob essas condições, o sistema é submetido a radiação ionizante no UV-VIS. Sob a perspectiva do aglomerado molecular neutro, pouco ainda foi investigado [122].

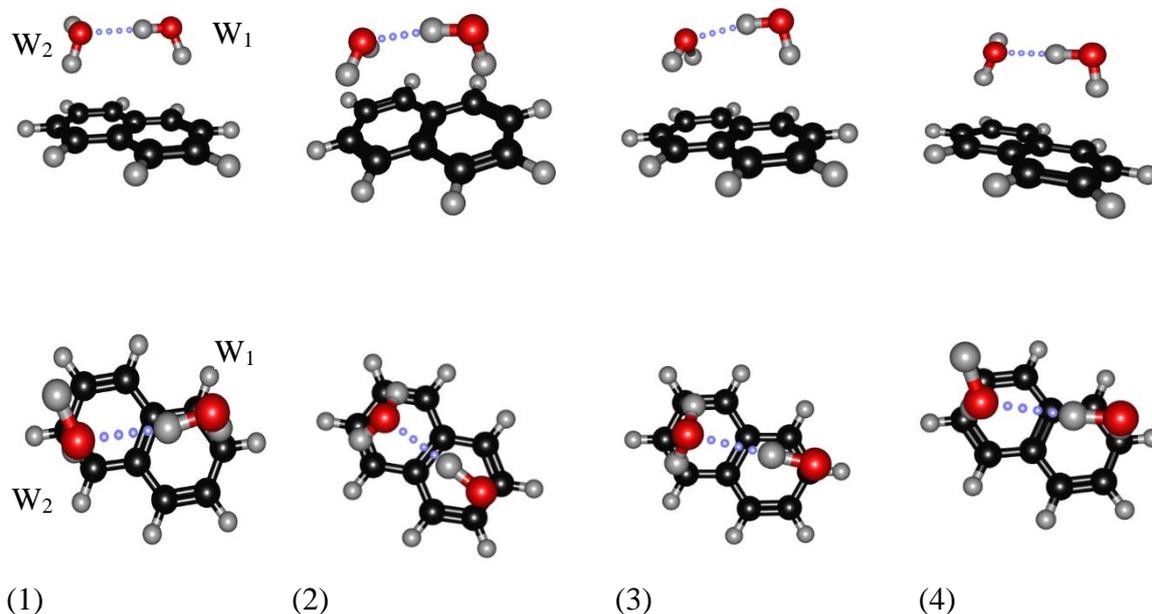
Dentro dessa perspectiva, nessa seção, investigamos aspectos estruturais, espectroscópicos (infravermelho e Raman) e cinéticos do complexo intermolecular formado entre o naftaleno e o dímero de água usando a teoria do funcional da densidade com funcionais meta híbridos de troca e correlação (M06 e M06-2X) e funcionais com correções semiempíricas de longo. Os resultados são comparados com o MP2 com o mesmo conjunto de bases.

3.2.1. ASPECTOS ESTRUTURAIS

A figura 9 mostra as estruturas de mínima energia encontradas nos níveis de teoria

empregados. A respeito desse sistema, existem outras possibilidades de interação do dímero de água com a molécula de naftaleno como mostrado na literatura [122,123], no entanto, consideramos as estruturas em que as interações O-H \cdots π são favorecidas.

Estrutura I



Estrutura II

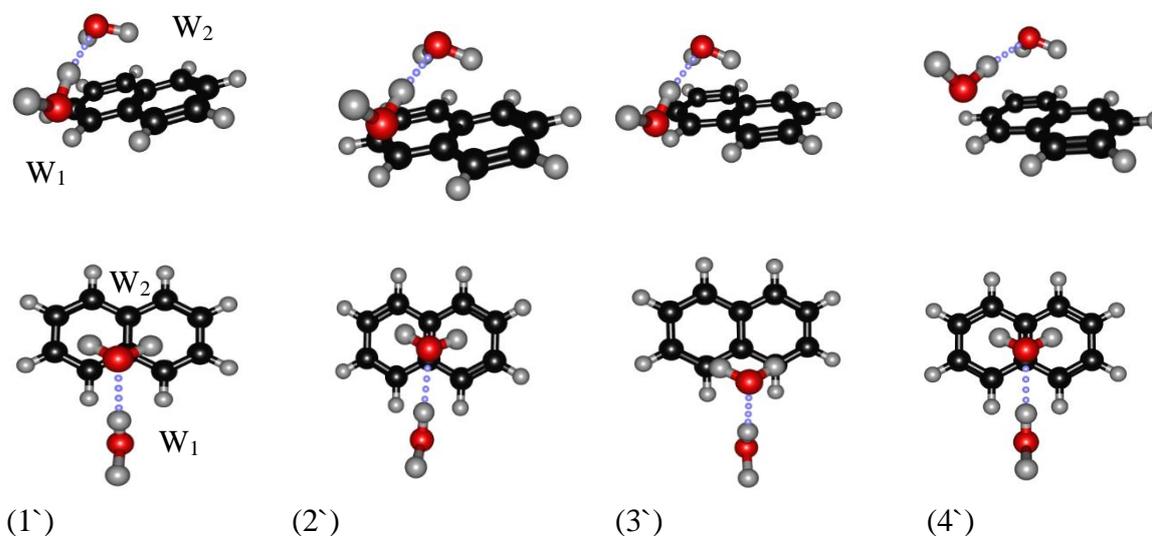


Figura 9. Geometrias otimizadas do complexo intermolecular formado entre o naftaleno e dímero de água nos diferentes níveis de cálculo com 6-311++G(d,p) em “side view” e “top view”. (1) and (1') com M06, (2) e (2') com M06-2X, (3) e (3') com B97D and (4) e (4') com MP2.

Em relação a estrutura I, com M06-2X e B97D, uma das moléculas de água tem

acesso a nuvem π por duas ligações de hidrogênio do tipo $O - H \cdots \pi$ (caráter de dispersão dominante) enquanto com MP2, M06 este mesmo acesso ocorre por somente uma ligação. Em todos os níveis de teoria, exceto M06-2X, o dímero de água acomoda-se em diagonal sobre a molécula de naftaleno como mostrado na figura 9 (1) e (2).

Já na estrutura II, o dímero de água tem geometria semelhante da mesma espécie livre e nesse caso, a interação com o naftaleno ocorre também por via de ligações de hidrogênio do tipo $CH \cdots OH$ (locais). Com o MP2, a distância das ligações $CH \cdots OH$ são maiores em aproximadamente $0,2 \text{ \AA}$ relação as mesmas distâncias nas estruturas obtidas com os funcionais de densidade.

A figura 10 mostra a estrutura de estado de transição encontrado em nível M06-2X.

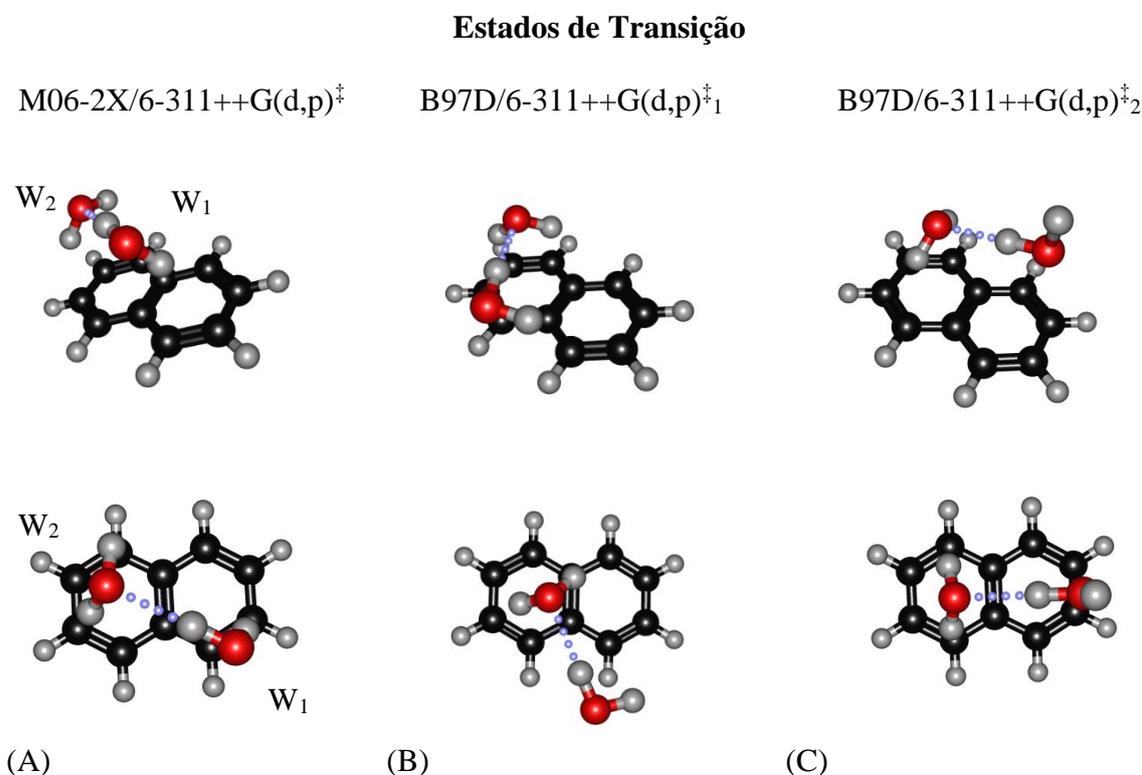


Figura 10. Geometria otimizada dos estados de transição encontrados para o complexo intermolecular formado entre o naftaleno e dímero de água em diferentes níveis com o conjunto de bases 6-311++G(d,p) em perspectiva e visto de cima (A) com M06-2X, (B) e (C) com B97D.

No estado de transição encontrado com o funcional M06-2X, o dímero de água se

reorienta em relação a estrutura I (figura 9 (1)) em aproximadamente 29° no diedro formado entre os oxigênios das moléculas de água e os carbonos centrais da molécula de naftaleno e nesse caso, o estado de transição se aproxima estruturalmente com a estrutura I (vide figura 9 (1)) encontrada com o mesmo funcional. No primeiro estado de transição encontrado com o B97D, (vide figura 10 (B)), o dímero de água se reorienta em relação a estrutura I (figura 9 (3)) no diedro formado entre os oxigênios da água e os carbonos centrais da molécula de naftaleno aproximadamente 80° e se parece estruturalmente com a estrutura II (figura 10 (4')). O segundo estado de transição encontrado com o funcional B97D (vide figura 10 (C)), quando comparado com a estrutura I (figura 9 (4)) encontrada com o mesmo funcional, pode ser descrito como uma inversão da ligação O-H... π entre a molécula de água 1 e a molécula de naftaleno. Na tabela 7 são apresentados dados numéricos do dímero de água no complexos naftaleno-dímero de água.

Tabela 7. Parâmetros geométricos das moléculas de água ligadas no dímero de (distância em Å e ângulos em graus) nos diferentes níveis (cf. Figura 9)

	R(O...O)	R(O-H...O)	R(O-H) _{wd}	Angle (O-H...O)
Estrutura I				
M06/6-311++G(d,p)	2,895	1,935	0,970	170,1
M06-2X/6-311++G(d,p)	2,895	1,935	0,967	171,3
B97D/6-311++G(d,p)	2,943	1,976	0,975	171,0
MP2/6-311++G(d,p)	2,915	1,951	0,967	174,6
Estrutura II				
M06/6-311++G(d,p)	2,879	1,924	0,972	166,9
M06-2X/6-311++G(d,p)	2,885	1,920	0,970	172,5
B97D/6-311++G(d,p)	2,874	1,916	0,979	165,3
MP2/6-311++G(d,p)	2,902	1,939	0,969	172,3
Estados de transição				
M06-2X/6-311++G(d,p) [‡]	2,892	1,937	0,967	168,4
B97D/6-311++G(d,p) [‡] ₁	2,927	1,956	0,977	172,0
B97D/6-311++G(d,p) [‡] ₂	2,900	1,922	0,977	179,9

Em relação as estruturas de mínima energia, com todos os níveis de teoria avaliados, as distâncias intermoleculares do dímero de água (R(O...O) e R(O-H...O)) são maiores entre 0.06 e 0.01 Å na estrutura I quando comparados a estrutura II. Isso é um

indicativo que as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água na estrutura I seja mais intensa quando comparada a estrutura II. Por outro lado, o comprimento da ligação O-H doadora ($R(O-H)_{wd}$) é maior entre 0,002 e 0,004 Å. Os valores do ângulo (O-H...O) são menores na estrutura II com valores entre 3,2 e 5,7 ° quando comparados a estrutura I, com exceção do M06-2X em que o mesmo ângulo é menor em 1,2°. Quanto aos estados de transição encontrados, as geometrias são distintas e é difícil estabelecer alguma relação estrutural entre eles.

3.1.3 ENERGIAS DE INTERAÇÃO

A energética para o sistema foi estudada baseando-se no modelo da supermolécula que consiste em calcular a energia de interação associada a uma ligação de hidrogênio como a diferença entre as energias do complexo supermolecular e de seus fragmentos. Na tabela 2 são mostrados os valores das energias de interação obtidas, valores corrigidos relativos ao erro de superposição de base e as energias de deformação devido a complexação.

Tabela 8. Energias calculadas (kcal/mol) para os complexos formados entre o naftaleno e o dímero de água nos diferentes níveis.

	ΔE	BSSE	ΔE_{CP}	ΔE_{def}	ZPE
Estrutura I					
M06/6-311++G(d,p)	-12,04	3,79	-10,24	0,13	3,22
M06-2X/6-311++G(d,p)	-13,74	1,95	-11,79	0,10	2,89
B97D/6-311++G(d,p)	-12,95	2,03	-10,92	0,12	3,30
MP2/6-311++G(d,p)	-13,81	5,66	-8,26	0,11	3,00
MP2/6-31+G* ^a	-15,02	6,91	-8,23	0,11	-
MPWB1K/6-31+G* ^a	-11,50	2,62	-8,88	0,13	-
Estrutura II					
M06/6-311++G(d,p)	-13,92	1,51	-12,41	0,30	3,71
M06-2X/6-311++G(d,p)	-15,44	1,59	-13,85	0,31	3,35
B97D/6-311++G(d,p)	-13,55	1,59	-11,96	0,25	3,69
MP2/6-311++G(d,p)	-14,80	5,43	-9,36	0,21	2,89
MP2/6-31+G* ^a	-16,02	6,48	-9,77	0,24	-
MPWB1K/6-31+G* ^a	-13,04	2,45	-10,60	0,27	-

^a Cabaleiro-Lago, E. M.; Rodríguez-Otero, J.; Peña-Gallego, Á. Computational Study on the Characteristics of the Interaction in Naphthalene...(H_2X)_{n=1,2} (X = O, S) Clusters. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 6344–6350.

Em todos os níveis de teoria, a magnitude da energia total de interação do complexo é maior na estrutura 2 em valores entre 0,6 e 1,88 kcal/mol. Quando comparados aos funcionais de densidade, os valores obtidos com o método MP2 para o erro de superposição de base são maiores em valores entre 1,87 e 3,71 kcal/mol para estrutura I e 3,84 e 3,92 kcal/mol para a estrutura II. Casos semelhantes são numerosamente reportados na literatura [124-126]. A energia de deformação devida a complexação (ΔE_{def}) encontrada com todos os níveis de teoria é maior na estrutura 2 em valores entre 0,1 e 0,21 kcal/mol. A energia vibracional de ponto zero é maior na estrutura II em valores entre 0,39 e 0,49 kcal/mol com exceção do MP2 em que o valor é maior na estrutura I em 0,11 kcal/mol. A tabela 4 mostra a fragmentação da energia de interação para as estruturas I e II nos diferentes níveis de teoria.

Tabela 9. Energias de interação e fragmentação da energias (kcal/mol) calculadas para os complexos formados entre o naftaleno e o dímero de água nos diferentes níveis.

Método	ΔE_{int}^{cp}	$\Delta E_{w_1w_2}$	ΔE_{n-w1}	ΔE_{n-w2}	$\Delta E_{3-corpos}^b$
Estrutura 1					
M06/6-311++G(d,p)	-10,24	-4,44	-2,33	-3,08	-0,39
M06-2X/6-311++G(d,p)	-11,79	-4,30	-3,79	-3,46	-0,24
B97D/6-311++G(d,p)	-12,95	-3,56	-3,56	-3,79	-0,01
MP2/6-311++G(d,p)	-8,26	-3,55	-2,84	-1,84	-0,03
MP2/6-31+G* ^a	-8,23	-3,79	-1,78	-2,66	0,01
MPWB1K/6-31+G* ^a	-9,01	-3,97	-2,20	-2,64	-0,21
Estrutura 2					
M06/6-311++G(d,p)	-13,92	-5,34	-2,49	-3,25	-1,33
M06-2X/6-311++G(d,p)	-13,85	-5,52	-2,95	-4,11	-1,27
B97D/6-311++G(d,p)	-13,55	-4,84	-2,42	-3,72	-0,98
MP2/6-311++G(d,p)	-14,80	-4,35	-1,81	-2,18	-1,02
MP2/6-31+G* ^a	-9,77	-4,75	-1,85	-2,04	-1,13
MPWB1K/6-31+G* ^a	-10,87	-5,24	-1,85	-2,45	-1,33

^a Cabaleiro-Lago *et al.* Á. Computational Study on the Characteristics of the Interaction in Naphthalene...(H_2X)_{n=1,2} (X = O, S) Clusters. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 6344–6350. ^b Obtido por $\Delta E_{3-body} = \Delta E_{int}^{cp} - \Delta E_{w_1w_2} - \Delta E_{n-w1} - \Delta E_{n-w2}$

Já é conhecido da literatura que em complexos formados entre naftaleno e o dímero de água, existem dois fatores principais na estabilização energética [122]: as ligações de hidrogênio entre moléculas de água e as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e o naftaleno. É fácil inferir que a estrutura mais estável entre as duas

é a II em valores entre 0,6 e 6,54 kcal/mol. Na estrutura I, a geometria do dímero não é semelhante à da espécie livre reportada por Saykally *et al.* [127], dessa forma, a interação $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ é diminuída e sua contribuição para a energia total do sistema ($\Delta E_{\text{W}_1\text{W}_2}$) menor em valores entre 0,8 e 1,28 kcal/mol quando comparada a estrutura II. Por outro lado, as duas moléculas de água podem interagir de maneira mais favorável com o naftaleno. Em todos os níveis de teoria, na estrutura II, a contribuição de três corpos é maior em valores entre 0,94 e 1,03 kcal/mol quando comparável a estrutura I o que a torna energeticamente mais estável. A estrutura do dímero de água é semelhante à da espécie livre na estrutura II, dessa forma, a principal fonte de estabilização do sistema vem das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água como mostrado pela fragmentação da energia. Nessa estrutura, uma das moléculas de água é encontrada numa posição semelhante à de aglomerados intermoleculares formados entre uma molécula de água e o naftaleno.

3.2.4. ANÁLISE VIBRACIONAL

Inicialmente, analisamos duas partes do espectro no infravermelho. Na região acima de 3500 cm^{-1} , avaliamos as mudanças nas frequências dos modos vibracionais referentes ao estiramento das ligações O-H. Nessa região do espectro infravermelho podem ser detectados os *red shift* das bandas de estiramento das ligações O-H o que é uma assinatura facilmente reconhecível da ligação de hidrogênio. Os resultados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10. Modos vibracionais de estiramento calculados do dímero de água ligado e o shift ($\Delta\nu_j = \nu_j^{\text{cplx}} - \nu_j^{\text{wd}}$) após complexação com a molécula de naftaleno nos diferentes níveis.

Método	Doador (W ₁) (Sym)	$\Delta\nu$	Estrutura I		Doador (W ₁) (Asym)	$\Delta\nu$	Aceptor	
			Aceptor (W ₂) (Sym)	$\Delta\nu$			(W ₂) (Asym)	$\Delta\nu$
M06	3746	-22	3818	-61	3927	-49	3959	-38
M06-2X	3790	-20	3866	-19	3943	-27	3947	-40
B97D	3592	-9	3717	-23	3790	-31	3801	-50

MP2	3780	-28	3834	-43	3939	-35	3958	-33
Estrutura II								
Método	Doador (W ₁) (Sym)	$\Delta\nu$	Aceptor (W ₂) (Sym)	$\Delta\nu$	Doador (W ₁) (Asym)	$\Delta\nu$	Aceptor (W ₂) (Asym)	$\Delta\nu$
M06	3711	-56	3845	-34	3975	-1	3945	-52
M06-2X	3733	-77	3838	-47	3957	-30	3924	-46
B97D	3513	-88	3705	-35	3819	-2	3788	-61
MP2	3739	-69	3839	-38	3957	-17	3937	-53

Modos de estiramento das ligações O-H são deslocados para o vermelho devido a formação das ligações de hidrogênio entre o naftaleno e as duas moléculas de água. A respeito da estrutura 2, os shifts são mais acentuados no modo *donor stretch* (Sym) com valores entre 56 e 88 cm⁻¹. Em relação aos demais modos, os desvios estão na faixa de 9 a 88 cm⁻¹.

Para a segunda parte da análise do espectro vibracional, selecionamos a de 0 - 1000 cm⁻¹ que também inclui o infravermelho distante. Nessa faixa pode-se investigar os impactos da microssolvatação nas frequências vibracionais do naftaleno, o que é de interesse em astroquímica [128], e os modos de Van der Waals do complexo. Os modos de Van der Waals do complexo são os de frequência vibracionais mais baixas do e correspondem a modos associados ao dímero de água e a molécula de naftaleno simultaneamente. Nessa faixa do espectro, tentamos identificar modos similares do dímero de água livre, embora seja difícil saber se estamos lidando com os mesmos modos principalmente para a estrutura I.

Na figura 2 são apresentados os espectros no infravermelho na região entre 0 - 1000 cm⁻¹ dos complexos formados entre o naftaleno e o dímero de água em todos os níveis de teoria propostos. Os espectros no infravermelho da molécula de naftaleno livre são apresentados no apêndice C a fim de estabelecer comparações nas persistências das bandas espectros.

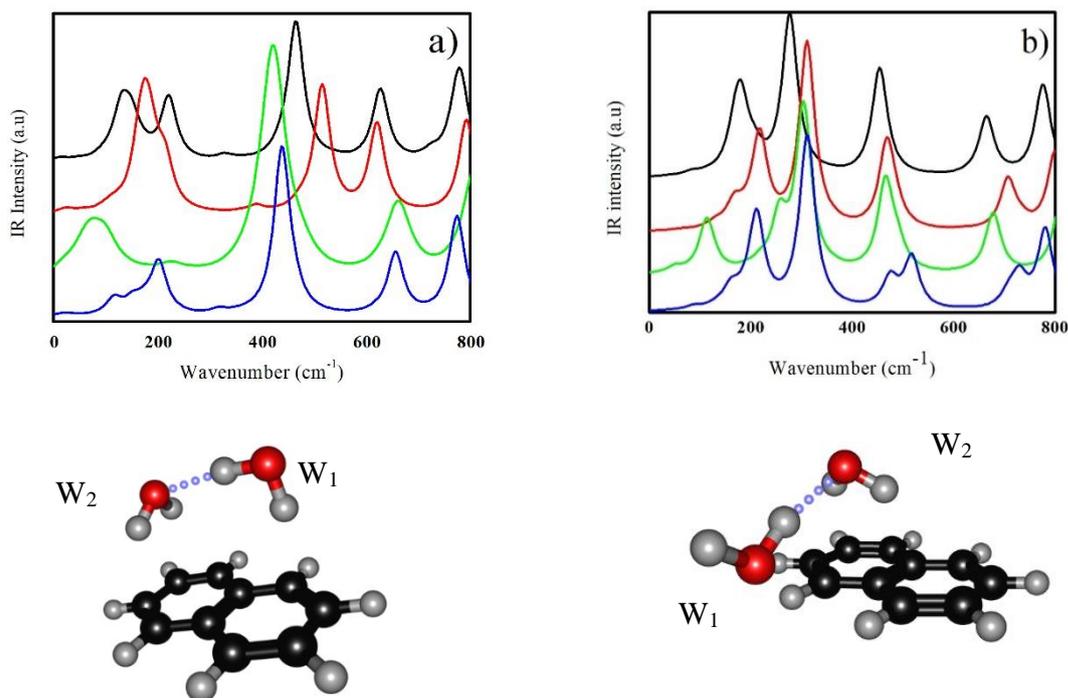


Figura 11. Espectros infravermelho dos complexos formados entre o dímero de água e a molécula de naftaleno. a) Estrutura 1, b) Estrutura 2. Linhas em preto, vermelho, verde e azul referem-se aos níveis MP2, M06, M06-2X e B97D respectivamente

3.2.4.1 Espectros infravermelho do complexo naftaleno - dímero de água na

estrutura 1: Banda na região de 720 a 880 cm^{-1} relativas aos modos de dobramento e torção dos anéis de aromáticos e de vibrações C-C e C-H fora do plano. Em comparação aos espectros do naftaleno (SI), essa banda persiste, no entanto, é mais larga e menos intensa com um pequeno desvio para o azul. Ainda referente a essas bandas, com o funcional M06-2X, a banda apresenta um desvio com o azul quando comparada com os demais métodos. Bandas na região de aproximadamente entre 600 e 700 cm^{-1} são também relativas a modos de dobramento, torção, estiramento dos anéis de aromáticos e de vibrações C-C e C-H fora do plano e o modo intermolecular *out of plane bend* do dímero de água. Com os métodos MP2 e M06 ocorre um deslocamento para o vermelho quando comparados aos outros métodos. Banda na região de aproximadamente 420 a 500 cm^{-1} relacionada a vibrações C-H fora do plano acopladas com “torções” dos anéis aromáticos. Essa banda também persiste em comparação aos espectros do naftaleno, no entanto é mais

larga e mais intensa. Com os funcionais B97D, M06-2X essa banda apresentou um desvio para o vermelho quando comparadas o espectro do naftaleno. Com o funcional M06, a banda apresentou um desvio para o azul quando comparada ao espectro do naftaleno. Em relação aos modos de Van der Waals do complexo, na estrutura em questão, esses modos têm atividade IV moderada. Com o funcional M06-2X, a banda na região entre aproximadamente 40 e 110 cm^{-1} referem-se a modos do complexo semelhantes ao *acceptor twist* do dímero de água. Com o funcional B97D, a banda entre aproximadamente 240 e 120 cm^{-1} corresponde a modos do complexos semelhantes aos modos *acceptor twist*, *donor torsion* e *intermolecular stretch* do dímero de água. Com o funcional M06, a banda em aproximadamente 210 e 120 cm^{-1} corresponde a modos semelhantes aos *intermolecular stretch*, *acceptor twist* e *acceptor wagging* do dímero de água. Com o MP2, a banda em aproximadamente 220 cm^{-1} corresponde ao um modo semelhante ao *acceptor twist* do dímero de água e a banda em aproximadamente 180 e 130 cm^{-1} corresponde a dois modos semelhantes aos modos *intermolecular stretch* e *donor torsion* do dímero de água.

3.2.4.2. Espectros infravermelho do complexo naftaleno - dímero de água na estrutura 2: Banda na região de aproximadamente 730 a 800 cm^{-1} correspondem aos modos de dobramento e torção dos anéis de aromáticos e de vibrações C-C e C-H fora do plano neste caso acoplados com o modo *out of plane bend* do dímero de água. Em relação aos espectros do naftaleno (SI), a banda persiste, no entanto, é mais larga e menos intensa com leve desvio para o azul. Com o funcional B97D essa banda apresenta uma convolução com a banda vizinha referente a modos de torção e dobramento dos anéis, vibração C-H fora do plano acoplados com o modo intermolecular *out of plane bend* do dímero de água.

Banda entre 650 e 750 cm^{-1} correspondem a modos de torção e dobramento dos

anéis de aromáticos e de vibrações C-C e C-H fora do plano. Com o funcional M06-2X essas bandas dão deslocadas para o azul. Com o funcional B97D, esses modos são acoplados com o modo *out of plane bend* do dímero de água. Banda na região de aproximadamente 450 e 500 cm^{-1} correspondem a modos de dobramento e torção dos anéis de aromáticos e de vibrações C-C e C-H fora do plano nesse caso, acoplados com o modo intermolecular *in plane bend* do dímero de água. Com o funcional B97D, essa banda apresenta uma convolução com uma banda vizinha referentes a modos de torção dos anéis acoplados com o modo intermolecular *in plane bend* do dímero de água. Com o MP2, essa banda apresentou um desvio para o vermelho quando comparadas as bandas obtidas com os outros métodos. Em relação aos espectros do naftaleno a banda também persiste, no entanto, é mais larga e mais intensa. Em relação aos espectros do complexo na estrutura 1, a banda é mais estreita. Em relação aos modos de Van der Waals do complexo para a estrutura em questão, com o funcional M06-2X, a banda em aproximadamente 300 cm^{-1} corresponde a um modo semelhante ao *in plane bend* do dímero de água e essa mesma banda apresenta uma pequena convolução em aproximadamente 250 cm^{-1} referente ao um modo de semelhante ao *donor torsion* do dímero de água. A banda entre aproximadamente 110 e 120 cm^{-1} corresponde a modos parecidos com o *acceptor twist* do dímero de água. Com o funcional B97D, a banda entre aproximadamente 310 e 290 cm^{-1} correspondem a dois modos vibracionais que se assemelham aos modos *in plane bend* e *acceptor twist* respectivamente. A banda em aproximadamente 210 cm^{-1} corresponde a um modo semelhante ao *donor torsion* do dímero de água. Com o funcional M06, a banda em aproximadamente 310 cm^{-1} e corresponde a um modo semelhante ao *in plane bend* do dímero de água. A banda em aproximadamente 220 cm^{-1} corresponde a um modo semelhante ao *donor torsion* do dímero de água. Com o MP2, a banda em aproximadamente 280 cm^{-1} corresponde a um

modo semelhante ao *in plane bend* do dímero de água. A banda entre aproximadamente 210 e 180 cm^{-1} corresponde a modos semelhantes aos modos *acceptor twist* e *donor torsion* do dímero de água.

De modo geral, os modos vibracionais desacoplados na faixa de aproximadamente 400 – 800 cm^{-1} dos complexos formados entre o dímero de água e a molécula de naftaleno sugerem que as interações formadas parecem perturbar pouco os modos vibracionais da molécula de naftaleno, bem como os do dímero de água. Os modos abaixo de 400 cm^{-1} são referentes aos modos de Van der Waals do complexo, que por sua vez, são modos intermoleculares de libração, translação (alongamento das ligações O-H \cdots O) e torção do dímero de água em maioria acoplados com modos vibracionais de frequência mais baixa da molécula de naftaleno.

3.2.5. ESPALHAMENTO RAMAN

De forma complementar as informações obtidas com os espectros do infravermelho, foram avaliados os espectros de espalhamento Raman (figura 12) as intensidades e propriedades do espalhamento da luz polarizada para os complexos formados entre a molécula de naftaleno e o dímero de água. De modo geral, os espectros Raman dos complexos são bastante semelhantes e os modos de maior intensidade na faixa considerada são os de estiramento simétrico e assimétrico dos anéis aromáticos da molécula de naftaleno. Os espectros Raman são apresentados na figura 12

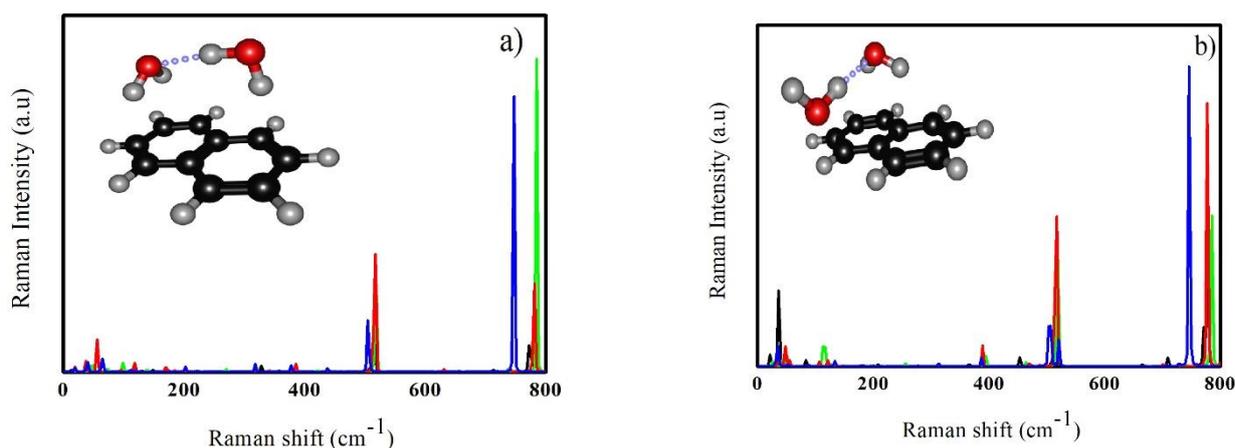


Figura 12. Espectros Raman calculados para os complexos formados entre naftaleno e dímero de água em diferentes níveis. (a) Estrutura 1 (b) Estrutura 2. As linhas em preto, vermelho, verde e azul referem-se ao espalhamento Raman com MP2, M06, M06-2X e B97D respectivamente.

Na faixa considerada (0-800 cm^{-1}), os modos vibracionais com as maiores frequências têm as maiores intensidades Raman. Por outro lado, todos os modos vibracionais nessa faixa do espectro com atividade apreciável no Raman, tem baixa taxa de despolarização como mostrado na tabela 6. Com o método MP2, em ambas as estruturas, na faixa entre 700 e 800 cm^{-1} , há dois modos com atividades Raman apreciáveis. A tabela 6 apresenta os modos vibracionais mais ativos no Raman na faixa de 100 – 800 cm^{-1} para o complexo e em todos os níveis de teoria considerados. Para cada modo vibracional ativo no Raman, as frequências (cm^{-1}), intensidade (A_n) e as razões de despolarização para a luz plano polarizada (ρ_p) e natural (ρ_n) para os complexos de formados entre o naftaleno e o dímero de água.

Tabela 11. Intensidades Raman calculadas (A_n) e razões de despolarização para a luz polarizada (ρ_p) e luz natural (ρ_n) para os complexos formados entre o dímero de água e a molécula de naftaleno em diferentes níveis.

Estrutura 1				
Método	Modo (cm^{-1})	A_n ($\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$)	ρ_p	ρ_n
MP2/6-311++G(d,p)	516,1	14,7	0,23	0,38
	773,6	32,4	0,05	0,09
	782,4	16,2	0,04	0,07
M06/6-311++G(d,p)	517,4	15,7	0,23	0,37
	780,5	45,2	0,05	0,10

M06-2X/6-311++G(d,p)	518,7	14,3	0,23	0,38
	784,8	41,3	0,05	0,10
B97D/6-311++G(d,p)	506,2	18,5	0,21	0,35
	746,8	47,2	0,05	0,10
Estrutura 2				
Método	Modo (cm ⁻¹)	A _n	ρ _p	ρ _n
MP2/6-311++G(d,p)	516,4	15,3	0,24	0,39
	773,0	28,9	0,04	0,08
	778,1	23,5	0,04	0,08
M06/6-311++G(d,p)	517,7	16,4	0,24	0,38
	778,2	46,7	0,04	0,08
M06-2X/6-311++G(d,p)	519,3	14,8	0,25	0,40
	784,8	42,2	0,05	0,09
B97D/6-311++G(d,p)	505,7	17,6	0,22	0,37
	746,8	46,9	0,05	0,10

Em ambas as estruturas e nessa faixa do espectro em todos os níveis de teoria, os modos ativos no Raman possuem intensidades relativamente baixas (abaixo de 50 Å⁴ amu⁻¹). Os picos mais intensos nessa faixa do espectro estão na região entre 700 e 800 cm⁻¹ e são relativos a modos de dobramento, torção, estiramento dos anéis aromáticos e de vibrações C-C e C-H fora do plano. Esses picos são de menor intensidade na estrutura 2 quando comparados a estrutura 1. O modo de maior intensidade para o complexo em ambas as configurações é um modo de estiramento simétrico dos anéis aromáticos da molécula de naftaleno com frequência vibracional com valores em aproximadamente 773 cm⁻¹ com MP2, 780 cm⁻¹ com M06, 784 cm⁻¹ com M06-2X e 746 cm⁻¹. Os picos na região entre 500 e 550 cm⁻¹ possuem intensidades menores quando comparados aos picos na região entre 700 e 800 cm⁻¹ e correspondem a modos de estiramento e torção dos anéis aromáticos.

3.2.6. PROPOSTA DA CINÉTICA DE REORIENTAÇÃO INTERMOLECULAR DO DÍMERO DE ÁGUA SOBRE A MOLÉCULA DE NAFTALENO

Nessa seção, descrevemos um modelo para a cinética de reorientação do dímero de água sobre a molécula de naftaleno usando a teoria do estado de transição e em níveis B97D/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p).

Com o funcional B97D, foram encontrados dois estados de transição de frequências imaginárias de 81,6i e 28,7i cm^{-1} . Já com o funcional M06-2X, foi encontrado um estado de transição de frequência imaginária 14,5i cm^{-1} . Para esse estudo, consideramos a coordenada de reorientação como o diedro entre os dois átomos de oxigênio no dímero de água e os dois átomos de carbono centrais no naftaleno.

3.2.6.1. ALTURAS DE BARREIRA

Classicamente, a energia de reação, ΔV , é definida como a diferença entre as energias potenciais no equilíbrio entre os reagentes e produtos e a altura de barreira clássica, V^\ddagger , é a diferença de energia potencial entre o estado de transição (ponto de sela) e os reagentes. Para o estudo em questão, não há dados experimentais disponíveis na literatura. Os valores são mostrados na tabela mostrados na tabela 7.

Tabela 12. Energias relativas calculadas (kcal/mol) entre os reagentes e produtos (ΔE and ΔE_{ZPE}) e alturas de barreira (ΔV^\ddagger and $\Delta V_{\text{G}}^{\text{a}}$) nos diferentes níveis.

Método	ΔV^\ddagger	$\Delta V_{\text{G}}^{\text{a}}$	ΔE	ΔE_{ZPE}
M06-2X/6-311++G(d,p) [‡]	0,10	0,05	-1,70	-1,24
B97D/6-311++G(d,p) [‡] ₁	0,69	0,39	-0,60	-0,22
B97D/6-311++G(d,p) [‡] ₂	1,31	1,03	-0,60	-0,22

Para o sistema naftaleno-dímero de água, a superfície de energia potencial é bastante plana devido à natureza das interações formadas, dessa forma, as alturas de barreira encontradas são relativamente baixas. Com o funcional M06-2X, a altura de barreira é mais baixa em 0,59 em relação a barreira relacionada ao estado de transição 1 encontrado com o funcional B97D e 1,21 kcal/mol mais baixa em relação a barreira relacionada ao estado de transição 2 encontrado com o funcional B97D. Por outro lado, com o funcional M06-2X, a diferença de energia potencial entre os reagentes e produtos é maior em 1,10 kcal/mol quando comparada com ao mesmo parâmetro encontrado funcional B97D.

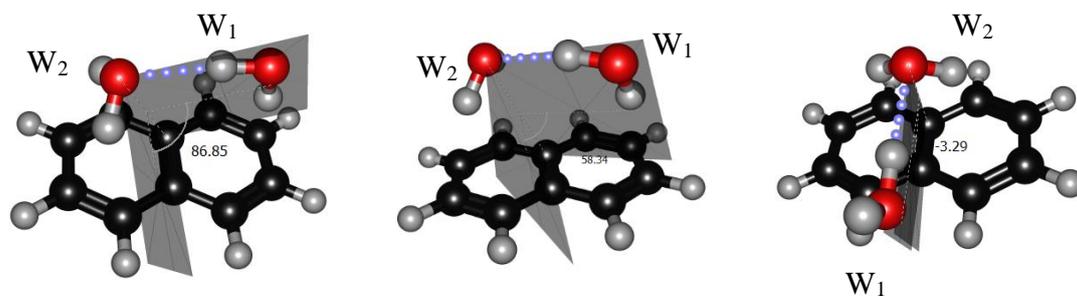


Figura 13. Em nível M06-2X/6-311++G(d,p) level, o dímero de água redireciona-se em aproximadamente 90° na coordenada de reorientação.

Propomos que a reorientação segue um regime unimolecular e escolhemos a faixa de temperatura entre 2,0 e 300K. Consideramos que um possível caminho para a reorientação é o enfraquecimento da ligação de hidrogênio O-H... π entre a molécula de água 1 (W_1) e a molécula de naftaleno.

Considerando a hipótese do quase-equilíbrio entre o reagente e o estado de transição, as constantes cinéticas em diferentes temperaturas no sentido direto e inverso são apresentadas na tabela 5.

Tabela 13. Constantes TST de velocidade térmicas (s^{-1}) no sentido direto (k) e sentido inverso (k-1) da reorientação do dímero de água sobre a molécula de naftaleno em diferentes temperaturas nos diferentes níveis. Potências de 10 em parêntesis

T(K)	M06-2X		B97D (TS1)		B97D (TS2)	
	(k)	(k ⁻¹)	(k)	(k ⁻¹)	(k)	(k ⁻¹)
2	4,712(+05)	7,450(-131)	3,031(-32)	6,559(-56)	7,265(-103)	1,572(-126)
5	1,103(+09)	5,272(-46)	1,480(-06)	4,784(-16)	8,439(-35)	2,727(-44)
10	2,088(+10)	1,461(-17)	7,755(+02)	1,368(-02)	5,861(-12)	1,034(-16)
20	1,110(+11)	3,036(-03)	2,407(+07)	1,010(+05)	2,034(+00)	8,536(-03)
30	2,021(+11)	1,917(+02)	9,177(+08)	2,327(+07)	1,638(+04)	4,153(+02)
40	2,717(+11)	4,978(+04)	6,317(+09)	3,868(+08)	1,563(+06)	9,567(+04)
50	3,211(+11)	1,431(+06)	2,136(+10)	2,204(+09)	2,486(+07)	2,565(+06)
100	4,204(+11)	1,350(+09)	3,029(+11)	9,010(+10)	7,155(+09)	2,128(+09)
150	4,471(+11)	1,462(+10)	7,971(+11)	3,510(+11)	5,060(+10)	2,228(+10)
200	4,596(+11)	5,033(+10)	1,314(+12)	7,243(+11)	1,373(+11)	7,564(+10)
250	4,673(+11)	1,081(+11)	1,784(+12)	1,145(+12)	2,514(+11)	1,614(+11)
300	4,729(+11)	1,823(+11)	2,192(+12)	1,577(+12)	3,774(+11)	2,715(+11)

Avaliando as constantes cinéticas, nas três propostas, no domínio de baixas temperaturas, a reação praticamente segue no caminho dos produtos. No entanto, com o funcional M06-2X, as constantes no sentido direto na faixa de 2 a 10 K são substancialmente maiores comparadas as constantes na mesma faixa com as propostas com funcional B97D (em ordem de 10^{37} em relação ao TS1 e ordem de 10^{108} em relação ao TS2). Isso pode ser relacionado com as alturas de barreira. Esses resultados sugerem que com a proposta com o funcional M06-2X, ocorra uma apreciável dinâmica do sistema e rearranjo das ligações de hidrogênio O-H $\cdots\pi$ em baixas temperaturas, como já foi sugerido na literatura para sistemas corretalos [128]. Em relação as propostas com o funcional B97D, as constantes cinéticas apresentam valores relativamente baixos indicando que nessa faixa de temperatura, a reorientação ocorre muito lentamente em ambos os sentidos, no entanto, acima de 20 K, a reorientação ocorre preferencialmente no sentido direto. Gráficos de Arrhenius são mostrados na figura 3.

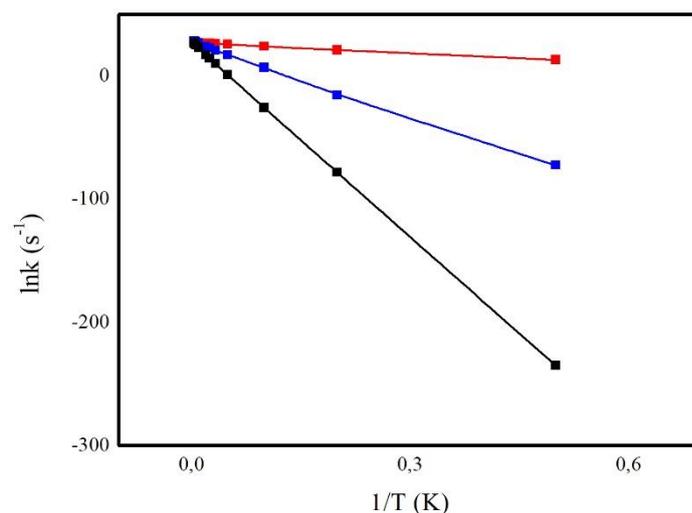


Figura 14. “Arrhenius plot” dos resultados teóricos para as constantes harmonicas de velocidade térmicas via TST para a reorientação do dímero de água sobre a molécula de naftaleno. As linhas em vermelho, azul e preto referem-se aos níveis M06-2X, B97D (TS1) e B97D(TS2), respectivamente.

Conforme discutido por Truhlar *et al.* [129], reações de baixa barreira em temperaturas mais baixas como as consideradas desse estudo, as incertezas na correção

do tunelamento são as incertezas mais relevantes, desse modo, incluir o tunelamento envolve uma região maior da hipersuperfície de energia potencial. Para esse estudo, a complexidade da hipersuperfície de energia potencial tornou o estudo cinético um desafio.

No limite da temperatura ambiente as constantes cinéticas em todas as propostas apresentam valores relativamente elevados (ordem de 10^{11} - 10^{12}) em ambos os sentidos sugerindo um equilíbrio termodinâmico. O comportamento é previsível devido a natureza das interações que ocorrem no complexo. Na tabela 6 são apresentados dados das constantes de equilíbrio do sentido direto.

Tabela 14. Constantes de equilíbrio (adimensionais) na direção direta da reorientação do dímero de água na molécula de naftaleno em uma ampla faixa de temperaturas com níveis diferentes.

T (K)	Keq M06-2X	Keq B97D com (TS1) e (TS2)
2	6,325(+135)	4,621(+23)
5	2,093(+54)	3,095(+09)
10	1,429(+27)	5,667(+04)
20	3,657(+13)	2,382(+02)
30	1,054(+09)	3,944(+01)
40	5,457(+06)	1,633(+01)
50	2,244(+05)	9,689(+00)
100	3,115(+02)	3,362(+00)
150	3,058(+01)	2,271(+00)
200	9,131(+00)	1,815(+00)
250	4,322(+00)	1,558(+00)
300	2,593(+00)	1,390(+00)

^aPotências de 10 entre parêntesis.

Com o funcional M06-2X, o equilíbrio é relevante em temperaturas maiores que 100K. Já as propostas com o funcional B97D, o equilíbrio é atingido em temperaturas superiores a aproximadamente 30K. Em todas as propostas, os equilíbrios são ligeiramente deslocados para a direita e, no limite termodinâmico da temperatura ambiente, as constantes de equilíbrio em ambas as propostas estão num valor próximo a 1 (2,593(+00) para M06-2X 1,390(+00) para B97D). Considerando a distribuição de Maxwell-Boltzmann, os dois estados têm populações semelhantes. Do ponto de vista energético e estrutural, o fato pode ser justificado considerando que na estrutura 2, a

ligação de hidrogênio O-H... O no dímero de água, que no complexo é responsável por grande parte estabilização, é favorecida.

Como mencionado por Head-Gordon *et al.* [123], em determinados ambientes astronômicos, aglomerados moleculares formados entre PAH's e aglomerados de água podem estar submetidos a radiação ionizante. Caso o fóton ionizante tenha energia suficiente, o aglomerado de água pode ser ionizado e suspeita-se que o íon OH⁻ possa reagir com o naftaleno após a ionização e o H⁺ difunde pelas moléculas de água da camada de solvatação. Nesse caso, os complexos formados entre naftaleno e o dímero de água estudados nesse trabalho podem ser considerados como complexos pré-reativos, no entanto, é algo a ser ainda investigado.

3.3. ACENAFTILENO-TRÍMERO DE ÁGUA

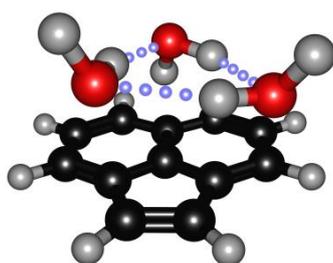
Nesta seção são apresentados os principais resultados publicados no manuscrito B3 que consiste no estudo das interações entre a molécula de acenaftileno e o dímero de água. Trata-se de um sistema que não foi estudado experimentalmente nem por simulações mas que nos despertou interesse devido a uma compatibilidade geométrica com trímero de água e pela suspeita do trímero de água ser estabilizado energeticamente por uma configuração diferente da convencional (ddu ou uud).

Dentro dessa perspectiva, investigamos aspectos estruturais, espectroscópicos (infravermelho e Raman) e cinéticos do complexo intermolecular formado entre o acenaftileno e o trímero de água usando a teoria do funcional da densidade com um funcional meta híbridos de troca e correlação (M06-2X) e funcionais com correções semiempíricas de longo alcance (B97D).

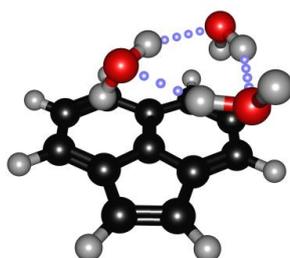
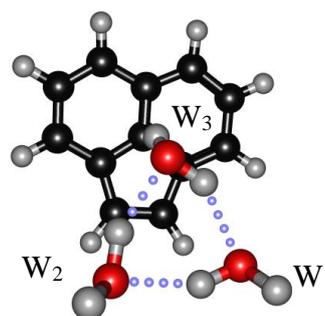
Na figura 1 são mostradas as estruturas encontradas após a otimização. De (a) a (d) correspondem aos quatro mínimos na superfície de energia potencial e (e) ao estado de transição encontrado com M06-2X/6-311++G(d,p). De modo geral, dois tipos de

interações são responsáveis por ancorar o trímero de água sobre a molécula de acenaftileno. (1) Interações O-H \cdots π entre os hidrogênios “pendentes” do trímero de água e a molécula de acenaftileno e (2) interações C-H \cdots O entre dois hidrogênios no plano da molécula de acenaftileno e os oxigênios do trímero de água. É conhecido da literatura que o trímero de água livre de interações tem como mínimo global a configuração ddu ou udd [130-132] e estados de transição em uma das ligações O-H está em posição paralela ao plano formado pelos oxigênios do trímero de água. Entretanto, suspeita-se que acima de uma superfície aromática [133] ou na presença de campos elétricos [134], o trímero e água poderia estabilizar numa configuração diferente da convencional com a ddd [134]. Nesse sentido, as interações do tipo O-H \cdots π são relevantes como mostrado nas seções 5.1 e 5.2 e enfatizamos as estruturas do complexo Ace...(H₂O)₃ onde essas interações são favorecidas. A figura 1 apresenta as estruturas otimizadas nos dois diferentes níveis de teoria.

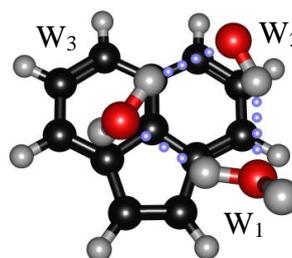
3.3.1. PARÂMETROS GEOMÉTRICOS



Ace-(H₂O)₃ [uud]



Ace-(H₂O)₃ [ddu]



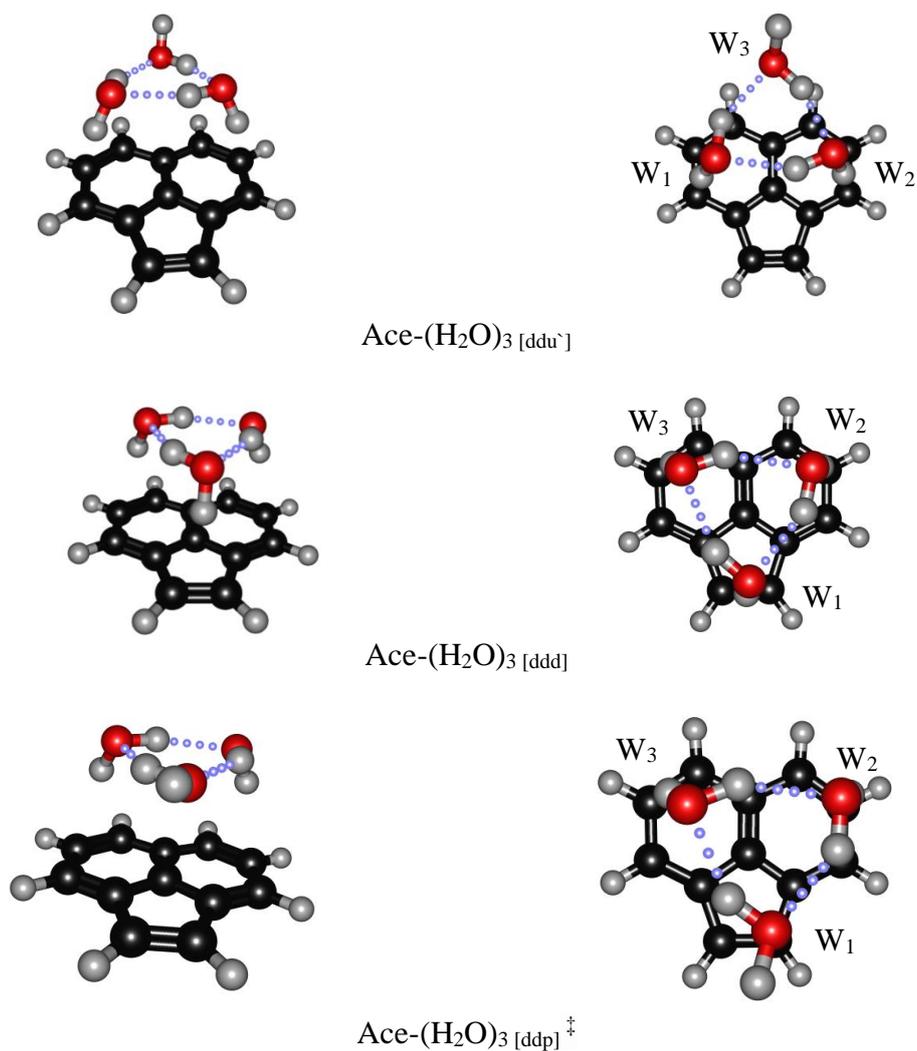


Figura 15. Geometrias otimizadas dos complexos acenaftileno -trímero de água in perspectiva (esquerda) e topo (direita). Em configurações uud, ddu, ddu e ddd. A última estrutura corresponde a uma estado de transição ddp encontrado com M06-2X/6-311++G(d,p). As estruturas de energia mínima tem pequenas flutuações com a mudança do funcional.

A primeira estrutura mostrada, o trímero de água está em configuração ddd em relação a molécula de acenaftileno. Já o complexo Ace-(H₂O)₃ [ddu] consiste no trímero de água em configuração ddu em relação a molécula de acenaftileno. No complexo Ace-(H₂O)₃ [ddu], o trímero de água também encontra-se em configuração ddu em relação a molécula de acenaftileno, no entanto, a ligação C-H...O é bifurcada entre os dois anéis de seis carbonos. O complexo A quarta estrutura mostrada tem somente uma ligação O-H apontando para a molécula de acenaftileno e o trímero de água está em configuração uud. A quinta estrutura corresponde a estrutura do estado de transição com

trímero de água em configuração ddp em relação a molécula de acenaftileno. No complexo Ace-(H₂O)₃ [ddu], o trímero de água está mais deslocado para a “fora” da superfície da molécula de acenaftileno com um aumento de 0,516 Å na distância do oxigênio da molécula de água 1 (W₁) para o centro do anel de cinco carbonos quando comparado ao complexo Ace-(H₂O)₃ [ddd]. Isso pode ser explicado pelo fato de que, como no complexo Ace-(H₂O)₃ [ddu] o hidrogênio pendente da molécula de água 1(W₁) tem acesso dificultado a nuvem π do acenaftileno, o que levaria a uma “ancoragem” menos eficiente quando comparada ao complexo Ace-(H₂O)₃ [ddd]. Nos dois níveis de teoria usados, as geometrias das estruturas de mínima energia nas quatro configurações são semelhantes, diferindo apenas por pequenas flutuações. Em relação a estrutura do estado de transição encontrada com M06-2X/6-311++G(d,p), o hidrogênio pendente da molécula de água 1(W₁) está em posição paralela ao plano formado pelos átomos de oxigênio (ddp).

Tabela 15. Diferenças nos efeitos de cooperatividade líquida entre os complexos Ace-(H₂O)₃ e (H₂O)₃ nos diferentes níveis. Distancias em angstroms (Å), ângulos em graus.

	HB doador- HB acceptor	Parâmetro (M)	R(O...O)	R(O-H...O)	R(O-H)	Ângulo (O-H...O)
B97D/6-311++G(d,p)						
(H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₁ -W ₃	2	2,802	1,899	0,982	151,6
(H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₃ -W ₂	2	2,819	1,934	0,980	148,9
(H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₂ -W ₁	2	2,806	1,903	0,981	151,7
Ace... (H ₂ O) ₃ [uud]	W ₁ -W ₃	0	2,887	2,015	0,977	147,5
Ace... (H ₂ O) ₃ [uud]	W ₃ -W ₂	3	2,784	1,855	0,986	155,8
Ace... (H ₂ O) ₃ [uud]	W ₂ -W ₁	3	2,848	1,934	0,981	154,0
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₁ -W ₃	3	2,804	1,879	0,985	155,3
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₃ -W ₂	2	2,828	1,879	0,982	151,6
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₂ -W ₁	1	2,864	1,962	0,979	152,0
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddu`]	W ₁ -W ₃	0	2,884	1,992	0,978	150,5
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddu`]	W ₃ -W ₂	3	2,792	1,857	0,986	157,1
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddu`]	W ₂ -W ₁	2	2,820	1,921	0,982	150,9
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddd]	W ₁ -W ₃	2	2,843	1,933	0,981	153,0
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddd]	W ₃ -W ₂	2	2,839	1,927	0,982	153,3
Ace... (H ₂ O) ₃ [ddd]	W ₂ -W ₁	2	2,838	1,925	0,982	143,5
M06-2X/6-311++G(d,p)						
(H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₁ -W ₃	2	2,758	1,882	0,972	148,5

(H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₃ -W ₂	2	2,759	1,889	0,972	146,0
(H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₂ -W ₁	2	2,759	1,885	0,981	148,2
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	W ₁ -W ₃	0	2,862	2,022	0,970	143,7
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	W ₃ -W ₂	3	2,770	1,869	0,976	152,2
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	W ₂ -W ₁	3	2,785	1,882	0,973	153,2
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₁ -W ₃	3	2,781	1,875	0,976	153,2
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₃ -W ₂	2	2,776	1,895	0,973	149,2
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	W ₂ -W ₁	1	2,836	1,957	0,971	149,3
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu [^]]	W ₁ -W ₃	0	2,859	1,998	0,970	146,7
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu [^]]	W ₃ -W ₂	3	2,772	1,850	0,977	156,3
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu [^]]	W ₂ -W ₁	2	2,773	1,894	0,973	148,8
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	W ₁ -W ₃	2	2,790	1,900	0,973	150,7
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	W ₃ -W ₂	2	2,791	1,899	0,973	151,0
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	W ₂ -W ₁	2	2,790	1,900	0,973	150,7

Ohno *et al* [136] definiram o parâmetro M de cooperatividade para um par doador-aceptor por $M = -d^{\prime} + a^{\prime} - a^{\prime\prime} + d^{\prime\prime}$ onde a^{\prime} e d^{\prime} são respectivamente os números adicionais de ligações de hidrogênio aceitadoras e doadoras nas quais a molécula doadora está envolvida e $a^{\prime\prime}$ e $d^{\prime\prime}$ são respectivamente os números adicionais de ligações de hidrogênio aceitadoras e doadoras nas quais a molécula aceptora está envolvida. O parâmetro varia de -2 a 4 e valores mais altos indicam uma ligação de hidrogênio mais intensa. A mudança nos valores depende do ambiente molecular no qual cada uma das moléculas de água está inserida. Os resultados indicam que de modo geral, existe uma correspondência inversa entre o valor do parâmetro M de cooperatividade e para cada distância O-O do complexo. O valor de M para a ligação W₁-W₃ no complexo Ace-(H₂O)₃ [ddd] é 2, enquanto a mesma ligação no complexo Ace-(H₂O)₃ [ddu] tem M=3. Isto significa que as distâncias O₁-O₃ no complexo Ace-(H₂O)₃ [ddu] sejam menores comparadas as mesmas distâncias no complexo Ace-(H₂O)₃ [ddd]. O raciocínio é similar para as demais configurações do complexo. As mudanças nos valores dos comprimentos das ligações O-O nos complexos, mostram a maleabilidade estrutural do trímero de água cíclico como já reportado para um sistema semelhante por Steber *et. al.* [136].

O momento dipolo da molécula de acenaftileno é relativamente apreciável quando comparado ao de outros hidrocarbonetos aromáticos de maior simetria como o

benzeno e o naftaleno. Em nossos cálculos, encontramos um valor de 0,39 D com B97D e 0,28 D com M06-2X. Esse valor é significativo no sentido de uma eventual futura identificação em ambientes astronômicos por espectroscopia rotacional e comparável com resultados anteriores. Nesse sentido, a tabela 2 apresenta os valores dos momentos dipolo encontrados e as constantes rotacionais dos complexos nos níveis de teoria propostos.

Tabela 16. Valores calculados de momentos de dipolo (em D) para um trímero de água isolado e para os complexos, constantes rotacionais (em MHz) e parâmetro Ray nos diferentes níveis

Sistema	μ	A	B	C	κ
B97D/6-311++G(d,p)					
Ace	0,39	1499,7971	1210,5315	669,8640	0,30
(H ₂ O) ₃ [ddu]	1,23	6862,5350	6723,0669	346,9083	0,92
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [uud]	1,00	724,9606	485,5348	383,3404	-0,40
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddu]	2,26	670,4723	534,7842	472,0369	-0,37
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddu']	2,26	656,0290	570,9506	462,1973	0,12
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddd]	5,45	602,0204	563,6683	546,9007	-0,39
M06-2X/6-311++G(d,p)					
Ace	0,28	1516,7303	1227,7974	678,5275	0,31
(H ₂ O) ₃ [ddu]	0,95	7020,4116	6959,1623	3547,6156	0,96
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [uud]	1,12	809,9485	485,4791	374,4741	-0,49
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddu]	2,07	718,9800	560,4794	472,9011	-0,29
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddu']	2,04	690,8952	598,8891	469,6394	0,17
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddd]	5,34	624,6835	575,2699	563,3062	-0,61
Experimental/Teoria					
Ace ^a	0,31	1511,8261	1220,6310	675,5298	0,30
(H ₂ O) ₃ [ddu] ^b	0,80	-	-	-	-
(H ₂ O) ₃ [ddu'] ^c	-	5884,6(74)	5702,7(88)	2806,3(92)	0,88

^a Thorwirth, S.; Theule, P.; Gottlieb, C.; McCarthy, M.; Thaddeus, P. *The Astrophysical Journal* 2007, 662, 1309-1314. ^b Keutsch, F.; Cruzan, J.; Saykally, R. *ChemInform* 2003, 34. ^c Pugliano, N.; Saykally, R. *Science* 1992, 257, 1937-1940. Erros nos últimos dígitos entre parêntesis.

O complexo Ace-(H₂O)₃ [ddd] apresenta um momento dipolo mais intenso quando comparado as demais configurações do complexo. As configurações ddu (ddu e ddu') têm momentos dipolo semelhantes, com valores iguais (2,26 D) obtidos com B97D, e com diferença de 0,03 D nos valores obtidos com M06-2X. Os valores obtidos para o momento dipolo para a configuração uud são os menores quando comparados as demais

configurações e têm valores em aproximadamente 1,00 D e 1,12D em B97D e M06-2X respectivamente. De maneira geral, o momento dipolo é mais intenso quando mais ligações O-H “apontarem” para a molécula de acenaftileno como mostrado para a configuração ddd que apresentou momento dipole de 5,45 D com B97D e de 5,34 D com M06-2X. O trímero de água cíclico foi é o menor aglomerado de água cíclico e teve sua estrutura determinada por Saykally *et al.* [137,138] através da espectroscopias THz/IR-distante. Os resultados mostram que a dinâmica interna de transferência de prótons causa uma ausência de momento dipolo permanente do trímero de água [136,139,140], dessa forma, podem haver discrepâncias dos valores calculados com os que possam vir a ser determinados experimentalmente.

3.3.2 FRAGMENTAÇÃO DA ENERGIA E EFEITOS DE MUITOS CORPOS

Na tabela 3 são listadas as energia de interação calculadas para o complexos de acenaftileno em nível de teoria B97D/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p). Em primeiro lugar, os resultados mostram que o complexo onde o trímero de água encontra-se em configuração ddd é tem energética competitiva com as configurações ddd e ddd'. A tabela 3 mostra os valores das energias obtidas para os complexos Ace...(H₂O)₃ nos níveis propostos.

Tabela 17. Energia de interação, erro de superposição do conjunto de base e decomposição de energia (kcal / mol) obtidos para os complexos Ace-(H₂O)₃ nos diferentes níveis.

B97D/6-311++G(d,p)					
	ΔE	BSSE	ZPE	ΔE_{CP}	ΔE_{def}
Ace... ₃ [uud]	-23,58	2,73	6,57	-20,85	0,56
Ace... ₃ [ddu]	-25,68	2,92	6,94	-22,76	0,53
Ace... ₃ [ddu']	-25,97	2,88	6,95	-23,09	0,54
Ace... ₃ [ddd]	-26,99	3,27	7,27	-23,72	0,46
	ΔE_{w1-w2}	ΔE_{w1-w3}	ΔE_{w2-w3}	ΔE_{Ace-w1}	ΔE_{Ace-w2}
Ace... ₃ [uud]	-3,99	-4,43	-4,46	-0,69	-1,22
Ace... ₃ [ddu]	-4,56	-4,49	-3,64	-1,23	-3,37
Ace... ₃ [ddu']	-3,58	-4,60	-4,48	-3,13	-3,72
Ace... ₃ [ddd]	-3,69	-3,72	-3,71	-3,85	-3,59
	$\Delta E_{w1-w2-w3}$	$\Delta E_{w1-w2-Ace}$	$\Delta E_{w1-w3-Ace}$	$\Delta E_{w2-w3-Ace}$	

Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	-2,48	0,08	0,83	-0,61	
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	-2,67	0,77	-0,58	-0,61	
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu ^ˆ]	-2,64	0,28	0,83	-0,68	
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	-2,75	0,22	0,36	0,33	
M06-2X/6-311++G(d,p)					
	ΔE	BSSE	ZPE	ΔE_{CP}	ΔE_{def}
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	-29.30	3.22	6.98	-26.08	0.43
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	-28.63	2.98	6.61	-25.65	0.47
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu ^ˆ]	-29.30	2.95	6.72	-26.35	0.50
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	-26.97	2.68	6.28	-24.29	0.48
	ΔE_{w1-w2}	ΔE_{w1-w3}	ΔE_{w2-w3}	ΔE_{Ace-w1}	ΔE_{Ace-w2}
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	-4,84	-5,53	-5,28	-1,13	-1,66
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	-5,41	-5,31	-4,49	-1,89	-2,87
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu ^ˆ]	-4,39	-5,43	-5,25	-2,98	-3,53
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	-4,61	-4,62	-4,60	-3,33	-3,37
	$\Delta E_{w1-w2-w3}$	$\Delta E_{w1-w2-Ace}$	$\Delta E_{w1-w3-Ace}$	$\Delta E_{w2-w3-Ace}$	
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	-2,31	0,13	0,60	-0,81	
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	-2,50	0,67	-0,84	-0,03	
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu ^ˆ]	-2,45	-0,09	0,62	-1,04	
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	-2,68	-0,05	0,03	0,06	

Do ponto de vista experimental, trabalhos que relatam a formação de complexos de Van der Waals envolvendo o trímero de água cíclico [131,140,141] já foram publicados. Em estudos experimentais e teóricos anteriores [131,134,143,144] foi mostrado que o mínimo global do trímero de água isolado corresponde a estrutura em uud ou ddu. Os dados da tabela 3 sugerem que a presença da molécula aromática, estabiliza o trímero de água na configuração ddd em relação a molécula de acenaftileno com energias de ligação de -26,99 kcal/mol com B97D e de -29,30 kcal/mol com M06-2X. As energias de ligação do complexo Ace^{···}(H₂O)₃ [ddd] são de maiores comparadas as do complexo Ace^{···}(H₂O)₃ [ddu] com diferenças de 1,31 kcal/mol com B97D e de 0,67 kcal/mol com M06-2X. O complexo Ace^{···}(H₂O)₃ [ddu^ˆ] é 0,29 kcal/mol mais estável que Ace^{···}(H₂O)₃ [ddu] com B97D e 0,67 kcal/mol com M06-2X e quando comparado ao complexo Ace^{···}(H₂O)₃ [ddd], com B97D é 1,02 kcal menos estável e com M06-2X tem energias de ligação iguais (29,30 kcal/mol). O complexo Ace^{···}(H₂O)₃ [uud] apresentou as menores energias de ligação com valores de -23,58 kcal/mol com B97D e de -26,97 kcal/mol com

M06-2X. Os erros de superposição de base (BSSE) tem valores próximos com os dois níveis de teoria usados e é maior para o complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd] com valores de 3,27 kcal com B97D e de 3,22 kcal com M06-2X. Para as demais estruturas, o BSSE tem valores entre 2,73 e 2,92 kcal/mol com B97D e 2,68 e 2,98 kcal/mol com M06-2X. As contribuições de quatro corpos para a energia de ligação (corrigida counterpoise) são pequenas e é de valores entre 7,29 e 10,45 % da energia total com B97D e de 9,36 e 10,58% da energia total com M06-2X. Valores semelhantes para a energia de quatro corpos para sistemas intermoleculares semelhantes foram reportados por Tarakeshwar *et al.* [145]. De uma forma geral, as ligações do tipo O-H $\cdots\pi$ e C-H \cdots O aportam o trímico de água sobre a superfície do acenaftileno. Para o complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd], onde o trímico de água está numa posição diferente da convencional (ddu ou uud), os valores de energia de interação entre cada uma das moléculas de água e a molécula de acenaftileno, 3,43 – 3,85 kcal/mol com B97D e de 3,16 – 3,36 kcal/mol com M06-2X mostram relativa persistência do aglomerado.

3.3.3. ANÁLISE VIBRACIONAL

3.3.3.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Para a melhor elucidção de aspectos estruturais desses complexos, é válido analisar as propriedades vibracionais. Para a análise vibracional, analisamos três partes do espectro infravermelho: A região abaixo de 800 cm^{-1} pois é esperada a maioria das mudanças espectrais devida a microssolvatação descrita pela DFT conforme já reportado em sistemas correlatos [141]. Na região acima de 3500 cm^{-1} , avaliamos as mudanças nas frequências dos modos vibracionais referentes ao estiramento das ligações O-H. Nessa região do espectro infravermelho são detectados *red shift* das bandas de estiramento das ligações O-H o que é uma assinatura facilmente reconhecível da ligação de hidrogênio. Os resultados são apresentados na tabela 3. Na região acima de 1620 cm^{-1} são detectados

blue shift das frequências na maioria dos modos *bending* do trímero de água com a formação do complexo. A tabela 4 apresenta os valores dos modos de estiramento e *bending* nos dois níveis de teoria propostos.

Tabela 18. Frequências vibracionais calculadas (cm^{-1}) de $(\text{H}_2\text{O})_3$ e para complexos $\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ após complexação nos diferentes níveis

B97D/6-311++G(d,p)								
Estiramento O-H Ace-ligado								
$(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu]	$\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ [uud]	Δv	$\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu]	Δv	$\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu']	Δv	$\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd]	Δv
3820,4	3812,1	-8,3	3762,2	-58,2	3808,5	-11,9	3749,8	-70,6
3818,5	3810,6	-7,9	3755,6	-62,9	3773,0	-45,5	3770,4	-48,1
3815,9	3738,7	-77,2	3809,1	-6,8	3765,1	-47,8	3772,2	-43,7
Estiramento O-H água ligada								
3525,7	3573,4	47,7	3538,1	12,4	3556,2	30,5	3510,3	-15,4
3510,0	3501,2	-8,8	3489,7	-20,3	3487,2	-22,8	3503,8	-6,2
3438,5	3391,0	-47,5	3400,2	-38,3	3382,7	-55,8	3424,2	-14,3
Bending HOH água ligada								
1645,3	1650,6	5,3	1645,0	-0,3	1643,1	-2,2	1661,2	15,9
1616,9	1625,6	8,7	1635,8	18,9	1638,1	21,2	1629,4	12,5
1613,2	1620,6	7,4	1622,6	9,4	1618,7	5,5	1626,7	13,5
M06-2X/6-311++G(d,p)								
Estiramento O-H Ace-ligado								
$(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu]	$\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ [uud]	Δv	$\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu]	Δv	$\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu']	Δv	$\text{Ace}^{\cdots}(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd]	Δv
3969,2	3951,1	-18,1	3943,8	-25,4	3944,5	-24,7	3930,2	-39,0
3966,1	3949,1	-17,0	3919,4	-46,7	3919,4	-46,7	3923,6	-42,5
3960,4	3902,2	-58,2	3912,8	-47,6	3910,3	-50,1	3915,0	-45,4
Estiramento O-H água ligada								
3735,9	3760,9	25,0	3739,0	3,1	3752,8	16,9	3706,0	-29,9
3725,2	3690,9	-34,3	3691,5	-33,7	3691,8	-33,4	3704,9	-20,3
3668,6	3625,0	-43,6	3617,3	-51,3	3595,3	-73,3	3639,2	-29,4
Bending HOH água ligada								
1645.1	1653,6	8,5	1648,2	3,1	1644,4	-0,7	1663.4	18,3
1621.3	1632,1	10,8	1638,8	17,5	1641,4	20,1	1634.4	13,1
1616.2	1621,7	5,5	1625,7	9,5	1621,3	5,1	1633.2	17,0

Com a formação dos complexos, houve *red shift* das frequências de relativas ao modo Ace-bonded O-H stretch em todas as configurações do complexo avaliadas. Para o complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd], com B97D, o valor do desvio obtido foi entre 43,7 e 70,6 cm^{-1} e com M06-2X, o valor encontrado foi entre 39,0 e 45,4 cm^{-1} . Para o complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu], o *red shift* das frequências de relativas ao modo Ace-bonded O-H stretch é menos acentuado quando comparado ao complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd] com valores entre 6,8 e 58,2 cm^{-1} com B97D e 25,4 e 47,6 cm^{-1} com M06-2X. Para complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu⁻], o *red shift* foi encontrado com valores entre -11,0 e -47,8 cm^{-1} com B97D e -24,7 e -50,1 cm^{-1} com M06-2X com B97D. O complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [uud] apresentou o *red shift* com valores entre -8,3 e -77,2 cm^{-1} . Em relação aos modos W-bonded O-H em ambos os níveis indicam que para os três modos encontrados para cada um dos complexos, dois deles têm valores de frequência relativamente próximos e são ativos no infravermelho e susceptíveis de contribuir para espectros no infravermelho experimentais como já mostrado por Huisken *et al.* [131]. Referente aos modos W-bonded HOH bending, os valores apresentam *blue shift* para maioria dos modos vibracionais. Os modos W-bonded HOH bending, com exceções do modo de frequência 1645,0 cm^{-1} do complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu] com B97D, do modo de frequência 1643,1 cm^{-1} do complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu⁻] com B97D e do do modo de frequência 1644,4 cm^{-1} do complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu⁻] com M06-2X, foram obtidos *blue shifts* com valores entre 5,3 e 21,2 cm^{-1} com B97D e de 3,1 a 20,3 cm^{-1} com M06-2X.

No intervalo do espectro infravermelho abaixo de 1000 cm^{-1} , ocorre as principais mudanças nos modos vibracionais de PAH's devido a interação com moléculas de água de acordo com os cálculos DFT como já é conhecido [141]. Reportamos o espectro infravermelho do acenaftileno livre de interações a fim de avaliar o impacto da microssolvatação nos modos vibracionais do intervalo selecionado.

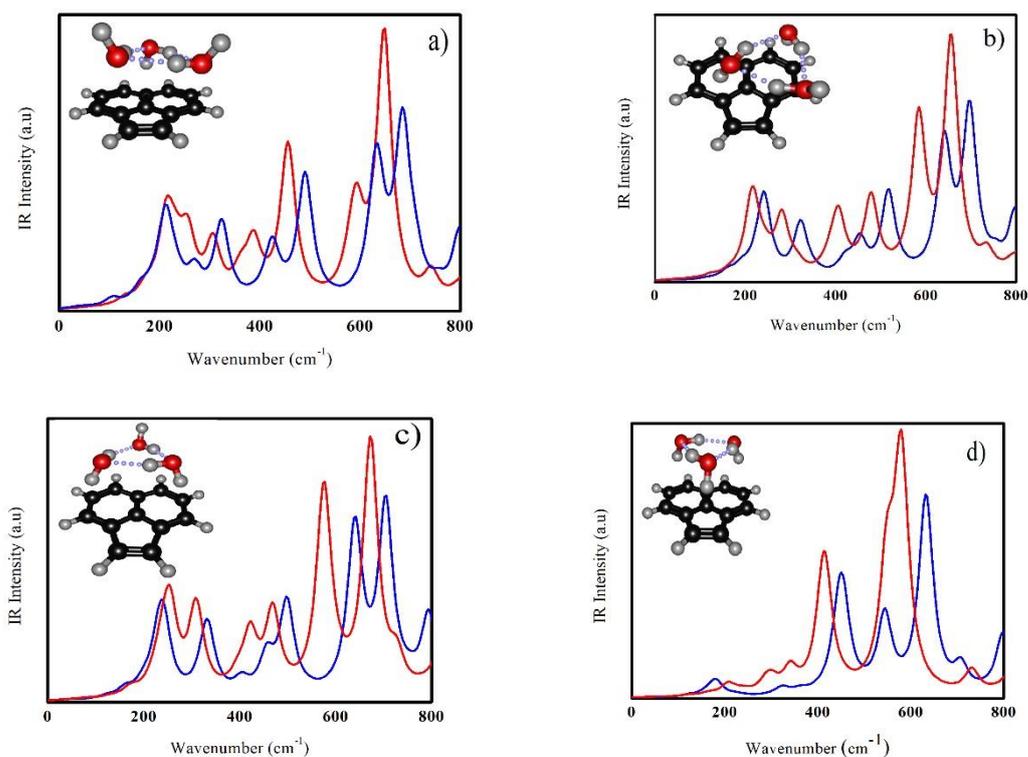


Figura 16. Espectros infravermelhos dos complexos Ace... (H₂O)₃. a) Ace... (H₂O)₃ [uud] b) Ace... (H₂O)₃ [ddu] c) Ace... (H₂O)₃ [ddu'] d) Ace... (H₂O)₃ [ddd]. Linhas vermelhas e azuis referem-se aos espectros infravermelhos com M06-2X e B97D respectivamente. Faixas alargadas com Lorentzian na largura de banda 37

3.3.3.1.1 Espectros infravermelho do complexo acenafileno... (H₂O)₃[uud]: Com B97D,

banda na região de aproximadamente 800 cm⁻¹ referente a um modo de dobramento fora do plano das ligações C-H da molécula de acenafileno. Com M06-2X, a banda apresenta um desvio para o azul de aproximadamente 40 cm⁻¹. Com M06-2X, banda fraca em aproximadamente 740 cm⁻¹ referente a outro modo de dobramento fora do plano das ligações C-H da molécula de acenafileno. Com B97D, banda forte entre aproximadamente 680 e 690 cm⁻¹ referente a um modo de libração das moléculas de água. Com M06-2X, a mesma banda apresenta maior intensidade e um desvio para o vermelho de aproximadamente 40 cm⁻¹. Com B97D, banda em aproximadamente 630 cm⁻¹ correspondente a um modo de libração das moléculas de água. A mesma banda encontrada com M06-2X apresentou desvio de aproximadamente 40 cm⁻¹ e menor intensidade. Com B97D, banda forte em aproximadamente 490 cm⁻¹ referente a um modo

de libração das moléculas de água e com M06-2X, a mesma banda é de maior intensidade e apresentou desvio para o vermelho de aproximadamente 30 cm^{-1} . Com B97D, banda fraca na região de 420 cm^{-1} referente a um modo de libração das moléculas de água. Com M06-2X, a mesma banda é mais larga e apresentou desvio para o vermelho de aproximadamente 30 cm^{-1} .

3.3.3.1.2. Espectros infravermelho do complexo acenaftileno \cdots (H₂O)₃[ddu]: Com B97D, banda em aproximadamente 790 e 800 cm^{-1} referente a modos de dobramento fora do plano das ligações C-H e estiramento do anel aromático da molécula de acenaftileno. Com M06-2X a mesma banda, a mesma banda tem desvio para o azul de aproximadamente 10 cm^{-1} quando comparada a encontrada com B97D. Com M06-2X, banda intensa entre aproximadamente 610 e 670 cm^{-1} referente a um modo de torção e modos de libração das moléculas de água. A convolução em aproximadamente 730 cm^{-1} é referente a um modo de movimento das ligações C-H fora do plano. Com B97D, a banda é menos intensa e sofre um desvio para o azul de aproximadamente 30 cm^{-1} quando comparada a encontrada com M06-2X. Com M06-2X, banda em aproximadamente 560 e 590 cm^{-1} referente a modos de estiramento e de torção dos anéis aromáticos da molécula de acenaftileno e de libração das moléculas de água. Com B97D, a banda é menos intensa e com desvio para o azul de aproximadamente 40 cm^{-1} . Com M06-2X, banda na região de aproximadamente 460 e 480 cm^{-1} referente a modos de torção e estiramento dos anéis aromáticos da molécula de acenaftileno e a um modo de libração das moléculas de água. Com B97D, a banda sobre um desvio para o azul de aproximadamente 40 cm^{-1} . Com M06-2X, banda na região de aproximadamente 400 cm^{-1} referentes a um modo de estiramento dos anéis aromáticos da molécula de acenaftileno e a um modo de libração das moléculas de água. Com B97D, a banda é menos intensa e tem desvio para o azul de aproximadamente 20 cm^{-1} .

3.3.3.1.3. Espectros infravermelho do complexo acenaftileno \cdots (H₂O)_{3[ddu]}: Com M06-2X, banda entre aproximadamente 820 e 830 cm⁻¹ referentes a modos de dobramento C-H fora do plano e de estiramento simétrico dos anéis aromáticos da molécula de acenaftileno. Com B97D, a mesma banda tem desvio para o vermelho em aproximadamente 20cm⁻¹. Com B97D, banda intensa na região entre 700 e 740 cm⁻¹ referente a dois modos de dobramento fora do plano da molécula de acenaftileno acoplados com modos de libração das moléculas de água. A mesma banda com M06-2X é mais intensa e apresenta um leve desvio para o vermelho. Banda encontrada na região de aproximadamente 640 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹ com B97D referentes a modos de libração das moléculas de água. Com M06-2X a mesma banda sobre um desvio para o vermelho de aproximadamente 40 cm⁻¹. Com B97D, banda em aproximadamente 500 e 540 cm⁻¹ referentes a modos de libração das moléculas de água e estiramento simétrico dos anéis aromáticos da molécula de acenaftileno com convolução em aproximadamente 460 cm⁻¹ referente a um modo de libração das moléculas de água. Com M06-2X, a mesma banda tem um leve desvio para o vermelho e a convolução observada com B97D corresponde a uma banda em aproximadamente 420 cm⁻¹ referente a um modo de libração das moléculas de água.

3.3.3.1.4. Espectros infravermelho do complexo acenaftileno \cdots (H₂O)_{3[ddd]}: Com B97D, banda em aproximadamente 800 e 790 cm⁻¹ relativa a modos de dobramento das ligações C-H fora do plano e de estiramento dos anéis aromáticos. Com M06-2X essa banda tem um desvio para azul de aproximadamente 20 cm⁻¹. Em comparação ao espectro da molécula de acenaftileno livre, nos dois níveis, a banda é menos intensa com desvio para o vermelho de 6 cm⁻¹ para B97D e com desvio para o azul de aproximadamente 5cm⁻¹. Com B97D, banda larga na região entre aproximadamente 630 e 680 cm⁻¹ correspondentes a um modo de libração (rotação impedida) das moléculas de água e

modos de vibração C-H fora do plano e estiramento dos anéis aromáticos da molécula de acenaftileno. A convolução em aproximadamente 700 cm^{-1} é referente a um modo de vibração C-H fora do plano da molécula de acenaftileno. Com M06-2X a banda é mais intensa e com um desvio pro vermelho de aproximadamente 50 cm^{-1} . Com B97D, banda fraca entre aproximadamente 540 e 590 cm^{-1} referente a um modo de libração das moléculas de água e a modos de estiramento e torção dos anéis aromáticos da molécula de acenaftileno. Com M06-2X, banda na região de aproximadamente 400 cm^{-1} referentes a modos de estiramento e torção dos anéis aromáticos acoplados com modos vibracionais do trímero de água. Com B97D, a mesma banda é menos intensa com desvio para o azul de aproximadamente 30 cm^{-1} .

De um modo geral, os modos vibracionais desacoplados na faixa de aproximadamente $400 - 800\text{ cm}^{-1}$ dos complexos formados entre o trímero de água e a molécula de acenaftileno sugerem que as interações formadas parecem perturbar pouco os modos vibracionais da molécula de acenaftileno, bem como os do trímero de água.

Já é conhecido que para complexos semelhantes, os espectros experimentais podem apresentar bandas mais largas devido a dinâmica de transferência de prótons no trímero de água [23]. Os modos abaixo de 400 cm^{-1} são referentes aos modos de Van der Waals do complexo, que por sua vez, são modos intermoleculares de libração, translação (alongamento das ligações $\text{O-H}\cdots\text{O}$) e torção do trímero de água em maioria acoplados com modos vibracionais de frequência mais baixa da molécula de acenaftileno. Além disso, no sentido de uma eventual futura determinação experimental do complexo, as bandas fracas abaixo de 400 cm^{-1} podem sugerir a presença da configuração ddd.

3.3.4. ESPECTROS RAMAN E PROPRIEDADES DE ESPALHAMENTO

De forma complementar as informações obtidas com os espectros infravermelho, reportamos os espectros de espalhamento Raman calculados (figura 3) e as propriedades do espalhamento da luz polarizada para os complexos $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_{3[\text{ddd}]}$, $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_{3[\text{ddu}]}$, $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_{3[\text{ddu}^*]}$ e $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_{3[\text{uud}]}$ na faixa de 0 a 800 cm^{-1} . De maneira geral, os espectros Raman dos complexos são bastante semelhantes e os modos de maior intensidade no Raman na faixa do espectro considerada são os de estiramento simétrico e assimétrico dos anéis aromáticos da molécula de acenaftileno. Os espectros Raman são mostrados na figura 3.

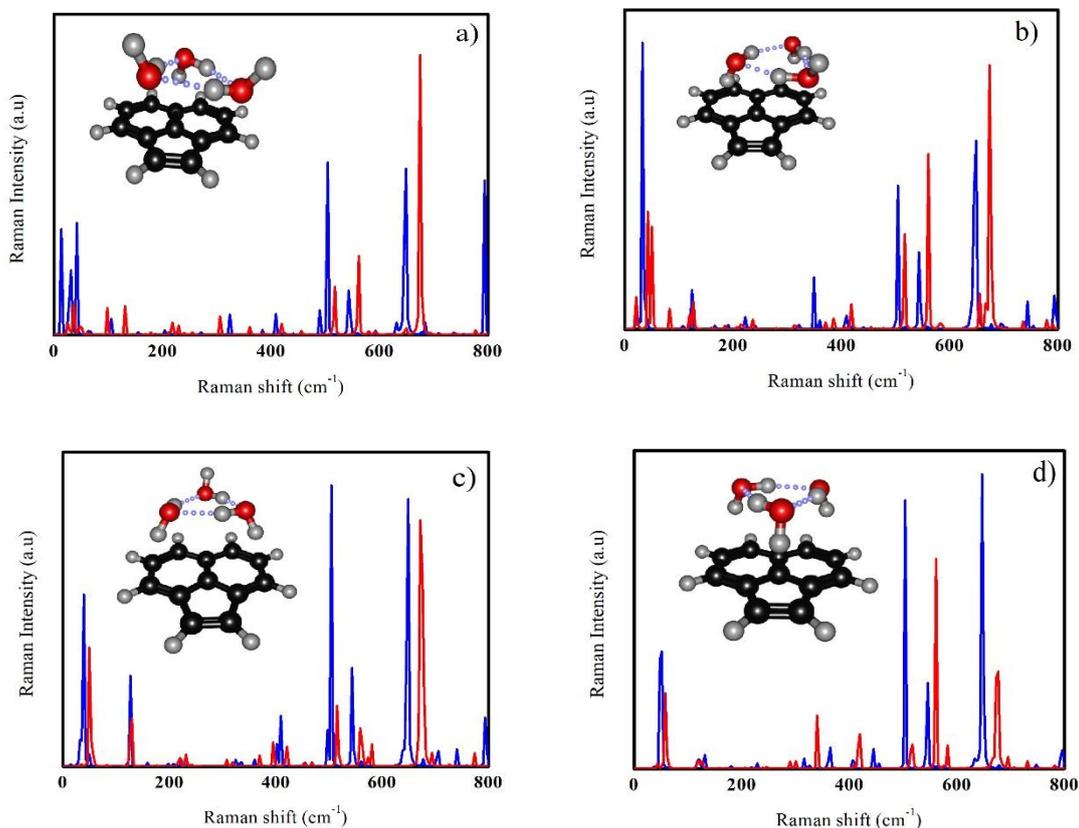


Figura 17. Espectros Raman calculados para os complexos $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ em diferentes níveis. (a) $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_{3[\text{uud}]}$ (b) $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_{3[\text{ddu}]}$ (c) $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_{3[\text{ddu}^*]}$ (d) $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_{3[\text{ddd}]}$. As linhas vermelhas e azuis referem-se ao espalhamento raman com M06-2X e B97D, respectivamente. Faixas alargadas com Lorentziana na largura de faixa 1.

O modo de maior intensidade Raman para o complexo em todas as configurações é um modo de estiramento simétrico dos anéis aromáticos com frequência vibracional em aproximadamente $647,0 \text{ cm}^{-1}$ com B97D e de aproximadamente $675,0 \text{ cm}^{-1}$ com M06-2X. Os outros dois modos de atividade apreciável no Raman são um de estiramento assimétrico dos anéis da molécula de acenaftileno de frequência vibracional com valores em aproximadamente $504,0 \text{ cm}^{-1}$ com B97D e de aproximadamente $516,0 \text{ cm}^{-1}$ com M06-2X e um modo estiramento simétrico da molécula de acenaftileno de frequência vibracional de valores em aproximadamente de $544,0 \text{ cm}^{-1}$ com B97D e de $560,0 \text{ cm}^{-1}$ com M06-2X. Valido enfatizar a mudança insignificante das frequências dos modos de atividade apreciável no Raman entre os diferentes complexos. Adicionalmente aos espectros Raman, foram calculadas as taxas de despolarização nos dois níveis de teoria propostos. Essas são propriedades do espalhamento inelástico da radiação eletromagnética que incide sobre o sistema molecular e dependem do modo vibracional analisado. Reportamos os graus de despolarização da luz polarizada (ρ_p) e da luz natural (ρ_n) para alguns modos vibracional selecionados dos complexos $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd] e $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu], $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd]. Os resultados são listados na tabela 5.

Tabela 19. Intensidades Raman calculadas (A_n) e razões de despolarização para luz polarizada (ρ_p) e natural (ρ_n) de complexos $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ em níveis diferentes.

B97D/6-311++G(d,p)				
	Modo (cm^{-1})	A_n ($\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$)	ρ_p	ρ_n
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [uud]	504,7	8,8	0,75	0,86
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [uud]	544,6	12,5	0,34	0,51
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [uud]	647,7	53,0	0,05	0,09
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu]	503,9	8,5	0,75	0,86
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu]	544,4	11,9	0,33	0,50
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu]	647,3	52,6	0,05	0,10
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu ⁺]	504,7	8,0	0,74	0,85
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu ⁻]	544,3	11,6	0,33	0,50
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu ⁻]	647,7	52,8	0,05	0,10
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd]	504,0	8,5	0,75	0,86
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd]	544,9	11,6	0,32	0,49
$\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddd]	647,8	52,9	0,06	0,11
M06-2X/6-311++G(d,p)				

	Modo (cm ⁻¹)	A _n (Å ⁴ amu ⁻¹)	ρ _p	ρ _n
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	516,9	9,5	0,75	0,86
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	560,9	10,9	0,40	0,57
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [uud]	675,9	42,4	0,04	0,08
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	516,3	8,7	0,75	0,86
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	560,3	9,9	0,40	0,57
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu]	675,1	41,6	0,05	0,09
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu [˘]]	516,4	8,5	0,75	0,86
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu [˘]]	560,6	10,1	0,38	0,55
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddu [˘]]	676,8	37,7	0,06	0,11
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	516,1	9,00	0,75	0,86
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	560,7	10,1	0,40	0,57
Ace ^{···} (H ₂ O) ₃ [ddd]	675,1	41,6	0,05	0,09

Como esperado, os modos de estiramento simétrico dos aneis aromáticos da molécula de acenaftileno são os menos despolarizados, resultando com B97D para modos de aproximadamente 544,0 cm⁻¹ razões de despolarização de cerca de 0,33 para a luz polarizada e de 0,50 para a luz natural e para os modos em aproximadamente 647,0 cm⁻¹, foram encontradas razões de despolarização de 0,05 para a luz polarizada e de 0,10 para a luz natural. Já com M06-2X, para modos de aproximadamente 560 cm⁻¹, as razões de despolarização foram de aproximadamente de 0,40 para a luz polarizada e de 0,57 para a luz natural e para os modos em aproximadamente 675 cm⁻¹, os valores obtidos são de aproximadamente 0,05 para a luz polarizada e de 0,09 para a luz natural. Os modos de estiramento assimétrico dos aneis aromáticos da molécula de acenaftileno (aproximadamente 504 cm⁻¹ com B97D e de 516 cm⁻¹ com M06-2X) são completamente despolarizados com razões de despolarização de aproximadamente 0,75 para a luz polarizada e de 0,86 para a luz natural.

3.3.5. CINÉTICA DE INVERSÃO DA LIGAÇÃO O-H

Nessa seção, descrevemos um modelo para a cinética de inversão *flipping* da ligação O-H do trímero de água sobre a molécula de acenaftileno no complexo Ace^{···}(H₂O)₃ [ddu] no contexto da teoria do estado de transição em nível M06-2X/6-311++G(d,p) a fim de avaliar, em primeira aproximação, a persistência da

configuração ddd em comparação ddu. Foi encontrado um provável estado de transição de frequência imaginária $134,6i \text{ cm}^{-1}$. Propomos que a inversão segue um regime unimolecular e escolhemos a faixa de temperatura entre 5 e 70K realçando o interesse astroquímico. Consideramos o caminho do processo como a ligação O-H pendente da molécula de água 1 (W_1) no complexo $\text{Ace}\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ [ddu] se redireciona no sentido de “apontar” para a molécula de acenaftileno.

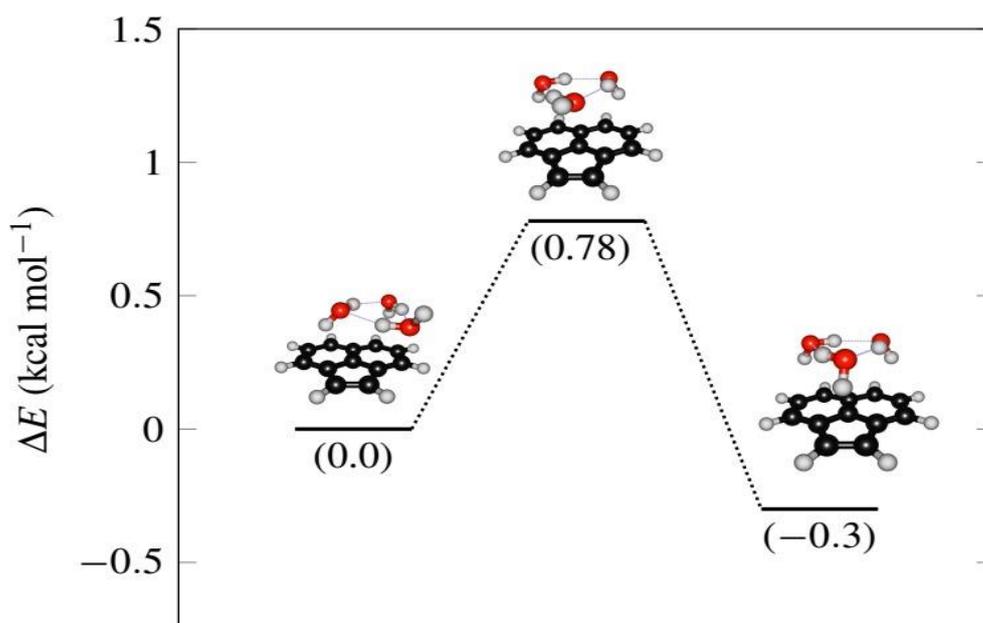


Figura 18. Perfis energéticos da cinética de inversão de ligação O-H. As energias relativas (em kcal / mol) são calculadas no nível M06-2X / 6-311 ++ G (d, p).

3.3.5.1 ALTURAS DE BARREIRA

De maneira geral, a energia de reação, ΔV , é definida como a diferença entre as energias potenciais no equilíbrio entre os reagentes e produtos e a altura de barreira clássica, V^\ddagger , é a diferença de energia potencial entre o estado de transição (ponto de sela) e os reagentes. Para o processo em questão, existem dados na literatura relativos a inversão da ligação O-H no trímero de água livre. Os valores são mostrados na tabela mostrados na tabela 7.

Tabela 20. Energias relativas calculadas (kcal / mol) entre reagentes e produtos (ΔE e ΔE_{ZPE}) e barreiras de energias reativas a (ΔV^\ddagger e ΔV_G^a) e barreiras de energias para inverter O-H inversão do trímero de água livre ^{b, c, d e e}

	ΔV^\ddagger	ΔV_G^a	ΔE	ΔE_{ZPE}
--	---------------------	----------------	------------	------------------

Method				
M06-2X/6-311++G(d,p) ^{‡a}	0,10	0,05	-1,70	-1,24
<i>Ab initio</i> ^a	0,18 -0,38	-	-	-
EPEN ^b	0,62	-	-	-
CCSD/TZZP+diff ^c	0,26	-	-	-
<i>Ab initio</i> ^d	0,04-0,3	-	-	-
EPEN ^d	0,01-0,55	-	-	-

^aWalsh, T.; Wales, D. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1996, 92, 2505.

^bDykstra, C. *Chemical Physics Letters* 1999, 299, 132-136. ^cFowler, J.; Schaefer, H. *Journal of the American Chemical Society* 1995, 117, 446-452. ^dGuiang, C.; Wyatt, R. *International Journal of Quantum Chemistry* 1998, 68, 233-252. EPEN significa “Empirical potential using electrons and nuclei”.

Os resultados indicam que a inversão da ligação O-H no trímero de água sobre a molécula de acenaftileno, bem como no trímero de água livre de interações é um processo praticamente sem barreira. Além disso, ao comparar o valor de altura de barreira encontrado (0,05 kcal/mol) com os valores *Ab initio* reportados anteriormente (0,04-0,38 kcal/mol), deduz-se que a presença da molécula aromática não altera de forma significativa a altura da barreira de inversão.

3.3.5.2. CONSTANTES DE VELOCIDADE TÉRMICAS

Considerando a hipótese do quase-equilíbrio entre o reagente e o estado de transição, as constantes cinéticas em diferentes temperaturas no sentido direto e inverso são apresentadas na tabela 5.

Tabela 21. Constantes TST no sentido direto (k) e no sentido inverso (k⁻¹) (s⁻¹) da ligação O-H de inversão no trímero de água interagindo com acenaftileno. Potências de 10 entre parêntesis

T(K)	(k)	(k ⁻¹)
5,00	1,101(-23)	8,855(-37)
10,00	2,026(-06)	6,082(-13)
20,00	1,077(+03)	7,361(-01)
30,00	9,552(+05)	9,678(+03)
40,00	2,991(+07)	1,234(+06)
50,00	2,439(+08)	2,409(+07)
60,00	1,009(+09)	1,816(+08)
70,00	2,819(+09)	7,897(+08)

Os valores encontrados para as constantes cinéticas sugerem que o sentido do produto (Ace⁺(H₂O)₃ [ddd]) é favorecido em toda a faixa de temperatura considerada. No

entanto, na faixa entre 5 e 10 K as constantes cinéticas no sentido direto são relativamente pequenas (ordem de $10^{-23} \sim 10^{-6}$) e nesse caso, a inversão ocorre de forma apreciável em temperaturas acima de 20 K. Ainda acima de 20 K, os valores das constantes são de ordem de grandeza próximas, sugerindo um equilíbrio termodinâmico onde as duas configurações do complexo estão em populações semelhantes e em primeira aproximação, os valores das constantes cinéticas no sentido direto e inverso indicam que ocorra uma apreciável dinâmica relativa a inversão da ligação O-H como já foi sugerido na literatura para sistemas corretalos [136,141].

Em ambientes astronômicos, mais precisamente em regiões próximas das estrelas, os sistemas moleculares formados entre PAH's e agregados de água podem ser submetidos a radiação ionizante. Nesse sentido, caso o fóton ionizante seja suficientemente energético, o aglomerado de água pode ser ionizado e o íon OH^- reagir com o PAH e o íon H^+ difundir pelas camadas de solvatação como sugerido por B. Xu *et al* [146]. Nesse caso, os aglomerados moleculares estudados nesse trabalho podem ser complexos pré-reativos para a reações do tipo $\text{PAH} (\text{H}_2\text{O})_{x+1} + h\nu \rightarrow (\text{PAH-OH}) [(\text{H}_2\text{O})_x \text{H}]^+$.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho, apresentamos um estudo computacional das interações formadas entre hidrocarbonetos aromáticos e pequenos aglomerados de água utilizando como procedimento teórico métodos *ab initio* e principalmente a teoria do funcional da densidade (DFT). Estudamos três sistemas: benzeno-água 1:1, naftaleno-dímero de água e acenaftileno-trímero de água buscando compreender a mobilidade estrutural dos aglomerados de água quando interagindo com as moléculas aromáticas e o impacto da microssolvatação nas propriedades moleculares.

Esses três sistemas formam ligações de hidrogênio não-convencionais do tipo O-

$\text{H}\cdots\pi$, que por sua vez, tem sido de interesse na físico-química moderna no âmbito da compreensão do processo inicial de formação de gelo em ambientes interestelares. O estudo desses sistemas também se mostra de interesse atual sob o ponto de vista astroquímico devido às bandas de emissão com características de ligações C-H e C=C aromáticas ainda elusivas.

Primeiramente, no estudo do sistema benzeno-água 1:1, notamos que a inclusão da energia de troca não-local (em funcionais HMDFT) e correções empíricas de longo alcance podem não ser suficientemente calibradas para a descrição completa das propriedades do complexo e uma escolha criteriosa dos métodos deve ser feita quando o interesse consiste na descrição de sistemas maiores. No entanto, funcionais HMDFT e DFT-D exibem uma descrição razoável do sistema quando comparado a métodos *ab initio* como MP2 e QCISD. De uma forma geral, a escolha do método depende da propriedade molecular de interesse (tabela 6).

No estudo dos sistemas maiores (naftaleno-dímero de água e acenaftileno-trímero de água), ao analisar os aspectos estruturais e energéticos dos sistemas, notamos que pequenos aglomerados de água podem estabilizar na superfície de uma molécula aromática numa configuração diferente da convencional¹ com implicações importantes nas propriedades elétricas dos sistemas como o momento dipolo. No sistema acenaftileno-trímero de água, a mobilidade estrutural do trímero ficou evidenciada com os diferentes valores do parâmetro M de cooperatividade encontrados para as diferentes configurações do complexo. Nos aspectos energéticos, o BSSE encontrado com os funcionais de densidade constitui em aproximadamente 10% da energia não corrigida e também notamos que as ligações O-H \cdots O entre as moléculas de água desempenham um papel importante na estabilização dos sistemas.

¹ Convencional nesse contexto significa na mesma configuração do aglomerado de água livre.

Na análise vibracional, para todos os sistemas, na região acima de 3500 cm^{-1} das bandas de estiramento O-H confirma a presença das ligações de hidrogênio formada entre as moléculas aromáticas e as moléculas de água. Para os sistemas maiores, na faixa entre 0 e 800 cm^{-1} (faixa de interesse astroquímico), notamos que a maioria dos modos vibracionais são modos desacoplados da molécula aromática e dos aglomerados de água. Isso é consequente das interações fracas que foram formadas entre os constituintes do sistema. Nessa faixa, os modos mais ativos no Raman são modos de estiramento simétrico e assimétrico dos anéis aromáticos e estão nas regiões de aproximadamente 500 e 700 cm^{-1} . Dentre esses modos, os de maior atividade são os com as menores taxas de despolarização.

Finalmente, sobre os aspectos cinéticos notamos que, em baixas temperaturas observamos que ocorre uma apreciável dinâmica dos sistemas, principalmente no que diz respeito ao rearranjo das interações presentes nos sistemas. Os processos são de baixa barreira e concluímos que a medida que a temperatura aumenta, um equilíbrio termodinâmico onde as espécies estão em populações semelhantes é estabelecido.

Em ambientes astronômicos, mais precisamente em regiões próximas das estrelas, os sistemas moleculares formados entre PAH's e agregados de água podem ser submetidos a radiação ionizante. Nesse sentido, caso o fóton ionizante seja suficientemente energético, o aglomerado de água pode ser ionizado e o íon OH^- reagir com o PAH e o íon H^+ difundir pelas camadas de solvatação como. Nesse caso, os aglomerados moleculares estudados nesse trabalho podem ser considerados como complexos pré-reativos para as reações do tipo $PAH (\text{H}_2\text{O})_{x+1} + h\nu \rightarrow (PAH\text{-OH}) [(\text{H}_2\text{O})_x\text{H}]^+$ mas ainda é algo a ser investigado.

Esperamos com esse trabalho contribuir do ponto de vista teórico e computacional com novas informações a respeito da escolha dos métodos para tratar interações fracas

como a O-H... π e criar novas informações sobre as bandas de emissão no infravermelho ainda elusivas na via-láctea e galaxias mais distantes e sobre o processo de formação de gelo em nuvens moleculares frias. Além disso, ansiamos contribuir também com informações sobre os aspectos cinéticos do início do processo de formação de gelo em ambientes interestelares, nesse caso, a microhidratação de um HAP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hobza, P.; Müller-Dethlefs, K. Non-covalent Interaction Theory and Experiment; RSC Theoretical and Computational Chemistry Series: Cambridge, 2010.
- [2] Warshel, A. Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions; Wiley: New York, 1991.
- [3] Gao, J.; Xia, X. *Science* 1992, 258, 631–635.
- [4] Structure and Reactivity in Aqueous Solution; Cramer, C. J., Truhlar, D. G., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; Vol 568.
- [5] Solvent Effects and Chemical Reactivity; Tapia, O., Bertran, J., Eds.; Kluwer Academic: Dordrecht, 1996.
- [6] Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations; Berne, B. J., Ciccotti, G., Coker, D. F., Eds.; World Scientific: Singapore, 1998.
- [7] Ruiz-Lopez, M. F., Ed. Combined QM/MM Calculations in Chemistry and Biochemistry Special Issue *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 2003, 632, 1–336.
- [8] Voth, G. A. *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 143–150.
- [9] Hu, H.; Yang, W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2008, 59, 573–601.
- [10] Canuto, Sylvio. (2008). Solvation Effects on Molecules and Biomolecules: Computational Methods and Applications. (2008). 978-1-4020-8270-2.
- [11] Pradip Debnath, Samhita Bhaumik, Debanjan Sen, Ravi K. Muttineni, Sudhan Debnath. *Chemistry Select* **2021**, 6 (20)4991-013.

- [12] J.Y. Lee, J. Kim, H. Kim, M.C. Suh. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (2020), pp. 23244-23251.
- [13] R. Rivelino, S. Canuto. *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1601.
- [14] Ehrenfreund, Pascale & Charnley, & S.~B. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 38. 427-483. (2000) 38.1.427.
- [15] J. Bouwman, H. M. Cuppen, M. Steglich, L. J. Allamandola and H. Linnartz. *A&A*, 529 (2011) A46.
- [16] Michoulier, E.; Noble, J. A.; Simon, A.; Mascetti, J.; Toubin, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 8753.
- [17] Althagbi, H.I., Bernstein,D.R., Crombie,W.C., Lane,J.R., McQuiston,D.K., Oosterwijk, M.A., Saunders,G.C. and Zou,W.Y.. *J. Fluor. Chem.* (2018), 206, 61–71.
- [18] Durec,M., Marek,R. and Kozelka. *J. Chem. Eur. J.*, (2018) 24, 5849–5859.
- [19] Kanav Kalra, Suresh Gorle, Luigi Cavallo, Romina Oliva, Mohit Chawla, As, *Nucleic Acids Research*, Vol. 48, Issue 11, 19 June 2020, Pag. 5825–5838.
- [20] H. Walther, R.L. Jaffe, E.M. Kotsalis, T. Werder, T. Halicioglu, P. Koumoutsakos. *Carbon*, 42 (2004), pp. 1185-1194.
- [21] R.R.Q. Freitas, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C.M.C. de Castilho, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 12348–12356
- [22] P. R. Horn, Y. Mao and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 23067.
- [23] J. Andersen, R.W. Larsen, J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* 124 (2020) 513–519.
- [24] A. Dawes, N. Pascual, N.J. Mason, S. Gärtner, S.V. Hoffmann, N.C. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 15273–15287.
- [25] Chatterjee, K.; Roy, T. K.; Khatri, J.; Schwaab, G.; Havenith, M. *Phys. Chem.*

Chem. Phys. 2021, 23, 14016– 14026,

- [26] A. Engdahl, B. Nelander, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2860–2864.
- [27] J. Wanna, J.A. Menapace, E.R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1795-1805.
- [28] J.A. Menapace, E.R. Bernstein, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2533–2544.
- [29] Reyes,A., Fomina,L., Rumsh,L. and Fomine,S. *Int. J. Quant. Chem.* 104 (2005),, 335–341.
- [30] Brett A. McGuire. 2018 *ApJS* 239 17.
- [31] Ehrenfreund, Pascale & Charnley, & S.~B. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 38. 427-483. (2000) 38.1.427.
- [32] Tielens, A. G. G. M. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2008, 46, 289–337.
- [33] V.S. Reddy, S. Ghanta, S. Mahapatra. *Phys. Rev. Lett.*, 104 (2010), p. 111102
- [34] S. Ghanta, V.S. Reddy, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), p. 14541.
- [35] S.N. Reddy, S. Mahapatra. *Chem. Phys.* 403 (2012), p. 1.
- [36] C. Niederalt, S. Grimme, S. Peyerimhoff. *Chem. Phys. Lett.*, 245 (1995), p. 455.
- [37] McCall, B. J. and Griffin, R. E., *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, vol. 469, no. 2151, pp. 20120604–20120604, 2013.
- [38] Dorian S. N. Parker, Fangtong Zhang, Y. Seol Kim, Ralf I. Kaiser, Alexander Landera, Vadim V. Kislov, Alexander M. Mbel, A. G. G. M Tielens. *PNAS*. 109 (2012) (1) 53-58.
- [39] Brant M. Jones, Fangtong Zhang, Ralf I. Kaiser, Adeel Jamal, Alexander M. Mebel, Martin A. Cordiner, Steven B. Charnley *Proceedings of the National Academy of Sciences* .108. (2011) (2) 452-457.
- [40] Tielens, A. G. G. M. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2008, 46, 289–337.

- [41] J. Bouwman, A. L. Mattioda, H. Linnartz and L. J. Allamandola. . *A&A*, 525 (2011) A93.
- [42] Michoulier, E.; Noble, J. A.; Simon, A.; Mascetti, J.; Toubin, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018), 20, 8753.
- [43] Öberg, K. I. *Chem. Rev.* 2016, 116, 9631–9663.
- [44] McGuire, B. A.; Burkhardt, A. M.; Kalenskii, S.; Shingledecker, C. N.; Remijan, A. J.; Herbst, E.; McCarthy, M. C. *Science* (2018), 359, 202–205.
- [45] McGuire, B. A.; Loomis, R. A.; Burkhardt, A. M.; Lee, K. L. K.; Shingledecker, C. N.; Charnley, S. B.; Cooke, I. R.; Cordiner, M. A.; Herbst, E.; Kalenskii, S. *Science* 2021.
- [46] J. Bouwman, H. M. Cuppen, M. Steglich, L. J. Allamandola and H. Linnartz.. *A&A*, 529 (2011) A46.
- [47] Cabaleiro-Lago, E. M.; Rodríguez-Otero, J.; Peña-Gallego, Á . *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 6344–6350.
- [48] Tarakeshwar, P.; Kim, K. S.; Brutschy, B. J. *Chem. Phys.* (2001), 114, 1295.
- [49] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, 1982.
- [50] J. D. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [51] M. Born e J.R. Oppenheimer, *Annl. Phys.* **84**, 457(1927).
- [52] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 111, (1928).
- [53] V. A. Fock, *Z. Physik*, 61, 126 (1960).
- [54] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 26,179 (1960).
- [55] J.C. Slater, *Quantum Theory of Matter -2ª Edição*, McGraw-Hill, New York (1968).
- [56] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* 2, 207 (1959).

- [57] C. Moller e M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46. 618 (1934).
- [49] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, 1982.
- [59] F. Coster, *Nuclear Phys.* 7, 421 (1958).
- [60] H. Kümmel, K. H. Lührmann e J. G. Zabolitzki, *Phys. Rep.* **36**, 1 (1978).
- [61] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5968-5975.
- [62] R. Rivelino, S. Canuto, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 1601–1607.
- [63] R. Rivelino, S. Canuto, *Int. J. Quant. Chem.* 103 (2005) 654.
- [64] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Ver.* 136, B864 (1964).
- [65] W. Kohn e L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [66] Y. Zhao, D.G. Truhlar. *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241.
- [67] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* 27 (2006) 1787-99.
- [68] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 132, (2010), 154104.
- [69] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, (2011), 32, 1456–1465.
- [70] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 42, 1293 (1965).
- [71] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 53, 2823 (1970).
- [72] Rick A. Kendall and Thom H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [73] A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72, 5639 (1980).
- [74] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72, 650 (1980).
- [75] Varandas, A. J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 22084–22098
- [76] S. F. Boys e Bernardi. *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).
- [77] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [78] O. Sala, *Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, UNESP, São

Paulo, 1995.

[79] J. J. Teixeira-Dias, *Espectroscopia Molecular*, Fundação C. Gulbenkian, Lisboa, 1986.

[80] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

[81] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

[82] P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Fundamental Principles of Molecular Modelling*, Ed. Werner Gans et. al. Plenum Press, N.Y. ,1996.

[83] M. Ziólkowski, S. J. Grabowski e J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 110, 6514 (2006).

[84] Jorly Joseph and Eluvathingal D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 15, 4620–4632.

[85] G. R. Desiraju and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond* (Oxford University Press, Oxford, 1999).

[86] K. Hermansson, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 18, 4695-4702.

[87] Y. Mao e M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10, 14, 3899–3905.

[88] Kryachko ES *Int J Quantum Chem*, (2010), 110:104–119.

[89] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Chemistry*, Cornel U.P., New York. pp 449-504.

[90] G.C. Pimentel e A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freedman, San Francisco, 1960.

[91] Weinhold, F.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* (1997), 398-399, 181.

[92] Q. Li, X. An, B. Gong, J. Cheng, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 69 (2008), pp. 211-215.

- [93] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 48–76.
- [94] M. Rossi, *J. Chem. Phys.* **154**, 170902 (2021).
- [95] A.J.C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 8505–8516.
- [96] Ohno, K.; Okimura, M.; Akai, N.; Katsumoto, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2005), 7, 3005–301.
- [97] Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* 1976, 10, 325.
- [98] Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* 1977, 10, 294.
- [99] Gordon, M. S., Fedorov, D. G., Pruitt, S. R., & Slipchenko, L. V. (2011). *Chemical Reviews*, 112(1), 632–672.
- [100] Chen, W.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* 1996, 100, 14316.
- [101] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall Inc., Nova Jersey, 1989.
- [102] P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, McGraw-Hill Companies, 2001.
- [103] H. Eyring. *J. Chem. Phys.* 3, 107-115 (1935).
- [104] M. G. Evans e M. Polanyi, *Application of the transition-state method to calculation of reaction velocities, especially in solution*, *Tran. Faraday Soc.* 31, 875-894 (1935).
- [105] E. Wigner, *The transition-state method*, *Trans. Faraday Soc.* 34-41 (1938).
- [106] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*. 2.ed.4 reimpr. – São Paulo: Edusp, 2018.
- [107] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M.

Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013 Gaussian 09, Revision D.01

[108] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) Gaussian 09, revision A. 02. Gaussian Inc., Wallingford, CT.

[109] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski,

J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019. Gaussian 16, Revision C.01

[110] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.*, **3**, 214 (1982).

[111] A. J. Gotch, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 3388-3401.

[112] J. Wanna, J.A. Menapace, E.R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 1795-1805.

[113] S. Suzuki, P.G. Green, R.E. Bumgarner, S. Dasgupta, W.A. Goddard III, G.A. Blake, *Science* **257** (1992) 942-945.

[114] S. Y. Fredericks, K.D. Jordan, T.S. Zwier, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 100, 7810–7821.

[115] H. S. Gutowsky, T. Emilsson, E. Arunan, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 4883-4893.

[116] T. Emilsson, H.S. Gutowsky, G. de Oliveira, and C.E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 1287-1294.

[117] J. Andersen, J. Heimdal, B. Nelander, R.W. Larsen, *J. Chem. Phys.* **146** (2017) 194302.

[118] J. Andersen, R.W. Larsen, J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* **124** (2020) 513–519.

[119] A. Engdahl, B. Nelander, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2860–2864.

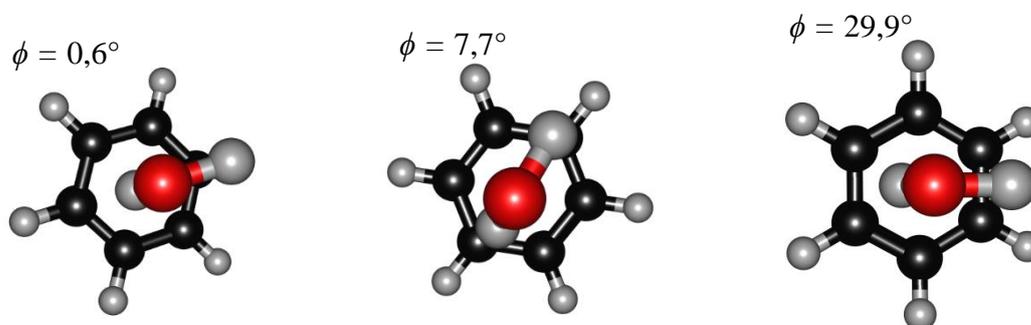
[120] Schiedt, J. & Knott, W. & Le Barbu-Debus, Katia & Schlag, Edward & Weinkauff, Rainer. *The Journal of Chemical Physics.* **113** (2000) 9470-9478.

- [121] Kuntal Chatterjee, Otto Dopfer. *Chemical Science* **2018**, 9 (8) , 2301-2318.
- [122] Cabaleiro-Lago, E. M.; Rodríguez-Otero, J.; Peña-Gallego, Á. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 6344–6350.
- [123] Bo Xu, Tamar Stein, Utuq Ablikim, Ling Jiang, Josie Hendrix, Martin Head-Gordon, Musahid Ahmed. *Faraday Discussions* **2019**, 217, 414-433.
- [124] Crespo, Rachel & Montero, Luis & Stohrer, Wolf-Dieter & Vega, José. *The Journal of Chemical Physics*. (2005). 123. 134107.
- [125] Van Mourik T, Karamertzanis PG, Price SL. *J Phys Chem A*. 2006 Jan 12;110(1):8 12.
- [126] Holroyd, Leo & van Mourik, Tanja. *Chem Phys Lett*. (2007). 442. 42-46.
- [127] Mukhopadhyay, Anamika & Xantheas, Sotiris & Saykally, Richard. *Chemical Physics Letters*. (2018). 700.
- [128] Lemmens, A. K.; Gruet, S.; Steber, A. L.; Antony, J.; Grimme, S.; Schnell, M.; Rijs, A. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2019), 21, 3414–3422.
- [129] Truhlar, D. G.; Garrett, B. C.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* (1996), 100, 12771– 12800.
- [130] Schwan, R.; Qu, C.; Mani, D.; Pal, N.; Schwaab, G.; Bowman, J. M.; Tschumper, G. S.; Havenith, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020, 59, 11399–11407.
- [131] Huisken, F.; Kaloudis, M.; Kulcke, A. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 17–25.
- [132] Owicki, J. C.; Shipman, L. L.; Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 1794.
- [133] Fowler, J. E.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 446.
- [134] Dykstra, C. E. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 299, 132.
- [135] Ohno, K.; Okimura, M.; Akai, N.; Katsumoto, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3005– 3014.

- [136] Steber, A. L.; Perez, C.; Temelso, B.; Shields, G. C.; Rijs, A. M.; Pate, B. H.; Kisiel, Z.; Schnell, M. J. *Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 5744–5750.
- [137] Keutsch, F. N.; Cruzan, J. D.; Saykally, R. J. *Chem. Rev.* 2003, 103, 2533–2578.
- [138] Pugliano, N.; Saykally, R. J. *Science* .1992, 257, 1937.
- [139] Schwan, R.; Qu, C.; Mani, D.; Pal, N.; Schwaab, G.; Bowman, J. M.; Tschumper, G. S.; Havenith, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020, 59, 11399–11407.
- [140] Arunan, E.; Emilsson, T.; Gutowsky, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8418–8419.
- [141] A. K. Lemmens, S. Gruet, A. L. Steber, J. Antony, S. Grimme, M. Schnell and A. M. Rijs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 3414–3422.
- [143] Schwan, R.; Qu, C.; Mani, D.; Pal, N.; Schwaab, G.; Bowman, J. M.; Tschumper, G. S.; Havenith, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020, 59, 11399–11407.
- [144] Walsh, T. R.; Wales, D. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996, 92, 250.
- [145] Tarakeshwar, P.; Kim, K. S.; Brutschy, B. J. *Chem. Phys.* 2001, 114, 1295.
- [146] B. Xu , T. Stein , U. Ablikim , L. Jiang , J. Hendrix , M. Head-Gordon e M. Ahmed , *Faraday Discuss.* , 2019, **217** , 414-433.

APÊNDICE

A.1 RELATIVO AO SISTEMA BENZENO-ÁGUA 1:1



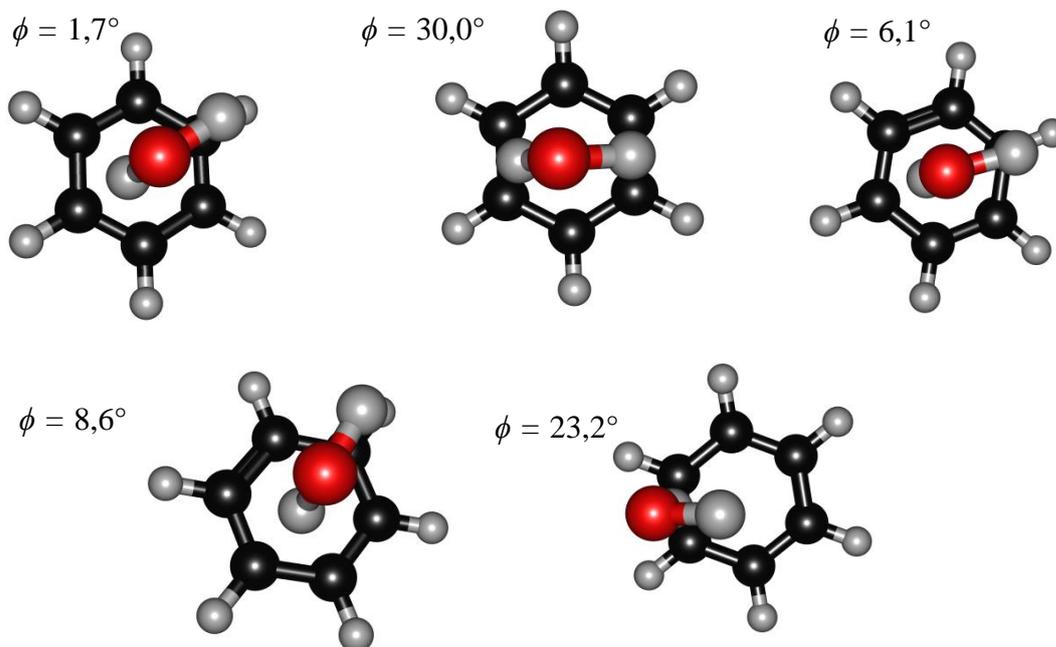


Figura A1. Vista do topo das geometrias otimizadas do complex benzeno-água 1:1 nos diferentes níveis de cálculo usando o conjunto aug-cc-pVTZ : (a) MP2, (b) MPWB1K, (c) M05-2X, (d) M06, (e) M06-2X, (f) B97-D, (g) B97-D3, (h) B3LYP. Todas essas estruturas são consideradas verdadeiros mínimos de energia.

Tabela A1. Energias vibracionais do ponto zero (ZPVE) calculadas em nível harmônico dos sistemas e Δ ZPVE para a formação do complexo (in kcal/mol) em diferentes níveis de teoria.

	água	benzeno	complexo	diferença
Método	6-311++G(d,p)			
MP2	13,60	63,20	77,30 ^a	0,50
QCISD	13,63	63,04	77,30 ^a	0,63
MPWB1K	13,75	64,54	79,48	1,10
M05-2X	13,55	64,04	78,57	0,94
M06	13,56	62,48	76,68	0,65
M06-2X	13,57	63,41	77,90	0,92
B97-D	13,12	61,13	75,12	0,88
B97-D3	13,13	61,51	75,52	0,89
B3LYP	13,36	62,81	76,98	0,82
	aug-cc-pVTZ			
MP2	13,44	62,80	77,33	1,09
MPWB1K	13,81	64,57	79,47	1,09
M05-2X	13,49	64,08	78,67	1,10
M06	13,52	62,23	77,28	1,53
M06-2X	13,53	63,34	77,99	1,12
B97-D	13,09	61,28	75,30	0,93
B97-D3	13,10	61,66	75,77	1,01
B3LYP	13,33	62,97	77,11	0,81

^a No caso do MP2 e QCISD com o conjunto de base 6-311++G(d,p) , foi feita uma correção anarmônica com nível MP2.

Tabela A2. Modos vibracionais calculados da molécula de água livre nos diferentes níveis.

Método	bend	Estiramento simétrico	Estiramento assimétrico
	6-311++G(d,p)		
MP2	1629	3885	4003
QCISD	1954	3889	4000
MPWB1K	1633	3973	4082
M05-2X	1581	3898	3998
M06	1578	3890	4014
M06-2X	1595	3894	4000
B97-D	1589	3735	3850
B97-D3	1592	3739	3851
B3LYP	1603	3817	3923
		aug-cc-pVTZ	
MP2	1628	3822	3948
MPWB1K	1656	3947	4054
M05-2X	1608	3865	3964
M06	1611	3863	3983
M06-2X	1616	3871	3975
B97-D	1612	3715	3827
B97-D3	1615	3719	3828
B3LYP	1627	3797	3899
		Experimental	
Expt. ^a	1589,1	3638,0	3734,3
Expt. ^a	1591,1	3639,4	-
Expt. ^a	1589,5	3640,1	3732,6

^a Ref. [4] do artigo B1.

A.2 RELATIVO AO SISTEMA NAFTALENO-DÍMERO DE ÁGUA

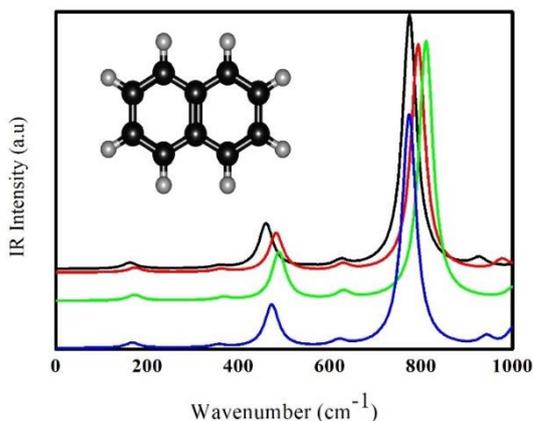


Fig. A2. Espectro infravermelho do naftaleno nos diferentes níveis de teoria. As linhas em preto, vermelho, verde e azul referem-se aos espectros usando MP2, M06, M06-2X e B97D respectivamente.

Espectros infravermelho do naftaleno: Banda intensa na região de 700 a 850 cm^{-1} referentes aos modos de dobramento e estiramento dos anéis de aromáticos e de

vibrações C-C e C-H fora do plano. Banda na região entre 450 e 460 cm^{-1} referentes a vibrações C-H fora do plano acopladas com “torções” dos anéis aromáticos. Banda fraca na região próxima a 200 cm^{-1} referentes a dois modos vibracionais dos anéis aromáticos. O primeiro e de frequência mais baixa, referente a um dobramento do anéis e o segundo e de maior frequência de torção dos anéis.

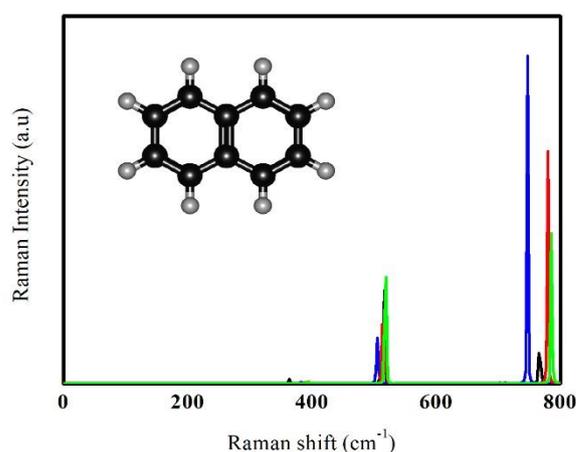


Figura. A3. Espectro Raman do naftaleno nos diferentes níveis. As linhas em preto, vermelho, verde e azul referem-se aos espectros usando MP2, M06, M06-2X e B97D respectivamente.

Tabela A3. Intensidades Raman calculadas (A_n) e razões de despolarização para a luz polarizada (ρ_p) e a luz natural (ρ_n) para a molécula de naftaleno nos diferentes níveis.

Método	Modo (cm^{-1})	A_n ($\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$)	ρ_p	ρ_n
MP2/6-311++G(d,p)	516,6	15,8	0,23	0,38
	766,8	29,3	0,05	0,10
M06/6-311++G(d,p)	517,8	16,7	0,24	0,38
	779,5	46,7	0,05	0,10
M06-2X/6-311++G(d,p)	519,5	15,3	0,25	0,40
	784,8	43,1	0,05	0,10
B97D/6-311++G(d,p)	506,4	16,5	0,22	0,36
	747,1	49,4	0,05	0,10

A.3 RELATIVO AO SISTEMA ACENAFTILENO-TRÍMERO DE ÁGUA

A.3.1. Parâmetro Ray (κ)

O parametro Ray (κ) é frequentemente usado para designar o grau de assimetria de sistemas moleculares.

$$\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C} \quad (\text{A.1})$$

Quando $A \approx B$, κ se aproxima de +1 para o caso oblato e quando $B \approx C$, κ se aproxima de -1 para o caso prolato.

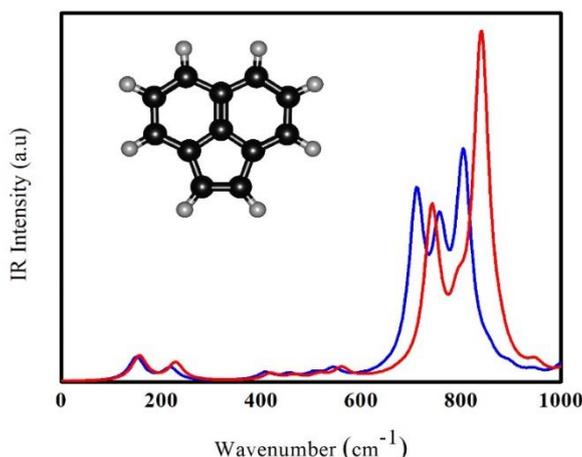


Figura. A4. Espectro infravermelho do acenaftileno nos diferentes níveis. As linhas em vermelho e azul referem-se aos espectros com M06-2X e B97D, respectivamente.

Espectro infravermelho do acenaftileno: A molécula de acenaftileno possui 54 modos vibracionais que são representados por representações irredutíveis do grupo de pontos C_{2v} . Com B97D, a banda em aproximadamente 640 e 680 cm^{-1} relativa a modos de torção e estiramento dos anéis aromáticos. Com M06-2X, a mesma banda apresenta um *blue-shift* de aproximadamente 30 cm^{-1} comparada com B97D. Com B97D, banda em aproximadamente 710 and 780 cm^{-1} relativa a modos de dobramento das ligações C-H fora do plano. Com M06-2X, a mesma banda apresenta um *blue shift* de aproximadamente 30 cm^{-1} comparado com B97D. Com B97D, banda entre aproximadamente 790 e 840 cm^{-1} refere-se a modos de dobramento das ligações C-H fora do plano.

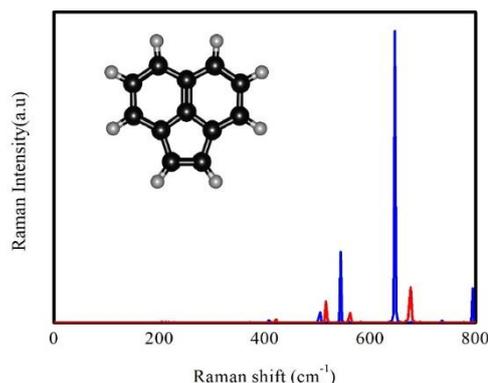


Figura. A5. Espectro Raman calculado para a molécula de acenaftileno nos diferentes níveis. As linhas em vermelho e azul referem-se aos espectros com M06-2X e B97D, respectivamente.

Tabela A4. Intensidades Raman calculadas (A_n) e razões de despolarização para a luz polarizada (ρ_p) e luz natural (ρ_n) para a molécula de acenaftileno nos diferentes níveis.

B97D/6-311++G(d,p)			
Mode (cm ⁻¹)	A_n (Å ⁴ amu ⁻¹)	ρ_p	ρ_n
504,1	9,7	0,75	0,86
544,2	12,9	0,35	0,51
647,2	55,6	0,06	0,10
M06-2X/6-311++G(d,p)			
Mode (cm ⁻¹)	A_n (Å ⁴ amu ⁻¹)	ρ_p	ρ_n
516,9	10,4	0,75	0,86
561,2	11,3	0,41	0,59
676,1	42,9	0,05	0,09

Tabela A5. Energias totais de muitos corpos (dois três e quatro) para os complexos Ace⋯(H₂O)₃ nos níveis considerados.

B97D/6-311++G(d,p)			
Complex	Dois corpos	Três corpos	Quatro corpos
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [uud]	-18.64	-1.57	-0.03
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddu]	-20.65	-2.16	0.06
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddu ⁺]	-20.91	-2.21	0.06
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddd]	-21.99	-1.84	0.11
M06-2X/6-311++G(d,p)			
Complex	Dois corpos	Três corpos	Quatro corpos
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [uud]	-21.75	-2.65	0.10
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddu]	-23.11	-2.70	0.13
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddu ⁺]	-23.64	-2.96	0.25
Ace⋯(H ₂ O) ₃ [ddd]	-23.71	-2.64	0.27

B. ARTIGOS PUBLICADOS

B.1 A theoretical screening of the O–H... π interaction between water and benzene using density-functional approaches: effects of nonlocal exchange and long-range dispersion corrections in the true minimum.

Murillo H. Queiroz, Tiago V. Alves, Roberto Rivelino.

Compt. Theor. Chem. 1206 (2021), 113464

C. TRABALHOS APRESENTADOS

C.1: Uma investigação teórica da interação O-H... π no complexo benzeno-água 1:1 via teoria do funcional da densidade. VIII Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular. SEEDMOL. Evento realizado online. Universidade de Brasília (UnB) – 2020.

C.2: Interações do dímero de água com naftaleno: Implicações da microssolvatação nos espectros vibracionais e na cinética de reorientação intermolecular. XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica. Evento realizado online. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – 2021.

C.3: Intermolecular interactions of the water trimer with acenaphthylene: Persistence of ddd configuration and implications in the vibrational spectra. XVII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (EBEE). Evento realizado online. Sociedade Brasileira de Física – 2021.



A theoretical screening of the O—H \cdots π interaction between water and benzene using density-functional approaches: Effects of nonlocal exchange and long-range dispersion corrections in the true minimum

Murillo H. Queiroz^a, Tiago V. Alves^a, Roberto Rivelino^{b,*}

^a Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia Rua Barão de Jeremoabo, 147, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil

^b Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340 Salvador, Bahia, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrogen bond
van der Waals interaction
Meta-density-functional
Dispersion interaction

ABSTRACT

We employ different density-functional schemes to examine the specific O—H \cdots π interaction between benzene and water. We compare our results to second-order Møller-Plesset perturbation theory and quadratic configuration interaction, restricted to single and double substitutions. Using hybrid meta- and dispersion-corrected functionals, we explore the role of nonlocal exchange and dispersion interactions for the stabilization of the 1:1 complex. We also critically analyze the van der Waals fundamentals, and typical libration modes of bound water within these levels of calculations. Our results indicate that stringent criteria in the choice of the density-functional approach to describe this system are necessary, mainly if the interest goes beyond the small 1:1 complex.

1. Introduction

The intermolecular interaction between water and benzene has been a subject of intense debate and research for almost four decades [1–36]. With the advances of the spectroscopic techniques, especially in the far-infrared region [1], the interest in the 1:1 benzene–water (bz–wt) complex has been renewed. These studies are useful to extend our understanding about the interaction of water aggregates on larger aromatic surfaces, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) or even graphene flakes (GFs), and aggregation of bz–wt mixtures [3,31,33,37–39]. Despite the experimental efforts to characterize this complex [1,4,5,12,13,22], there are still difficulties regarding an accurate determination of its structure as well as its molecular properties. Some questions are about (a) the characteristic geometric parameters; (b) dipole moment; (c) interaction energy; and (d) high liability to be become a transitory configuration. In this sense, bz–wt continues to be an elusive intermolecular system that deserves better attention from a theoretical perspective.

The O—H \cdots π interaction, also called π H–bond, in the bz–wt complex exhibits a certain directional character, although probably it does not possess a fixed symmetry. Gotch and Zwier [13] have considered 24 allowed permutation-inversion symmetry group operations for describing bz–wt. As is well known in the literature, a C_{2v} symmetry,

where the oxygen atom of water is oriented on the C_6 axis of benzene with $\theta = 0$ (cf. Fig. 1) is characterized as a saddle point [1,17,18,26]. Possibly, in the global energy minimum configuration the oxygen atom of water is slightly displaced from the C_6 axis [1,26], with one of its hydrogen atoms pointing towards π -electrons of the benzene ring, as displayed in Fig. 1. Regarding the intermolecular interaction, the π H–bond in bz–wt is predominantly originated from the dipole–quadrupole ($\propto R^{-4}$) and quadrupole–quadrupole ($\propto R^{-5}$) interactions [40], for a fixed orientation. The rest of the total interaction energy is due to the ubiquitous van der Waals ($\propto R^{-6}$) contribution.

Because of the nature of the weak O—H \cdots π interaction, the use of large basis sets (at least including polarization and diffuse functions on heavy atoms) is strongly required in electronic structure calculations [41]. This occurs, famously, when computational methods based on localized orbital basis sets are employed [42–44] during the optimization procedure and energetic calculations. In this case, the use of limited basis sets mostly leads to saddle point configurations of bz–wt, and may erroneously result in an over stabilization of the complex. Within this context, we assess bz–wt using modified density-functional-theory (DFT) schemes [45], including hybrid meta exchange–correlation functionals [46] or semiempirical dispersion corrections [47]. In order to evaluate our DFT-based results, we also perform appropriate ab initio calculations using similar basis sets.

* Corresponding author.

E-mail address: rivelino@ufba.br (R. Rivelino).

<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113464>

Received 20 July 2021; Received in revised form 17 September 2021; Accepted 1 October 2021

Available online 7 October 2021

2210-271X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

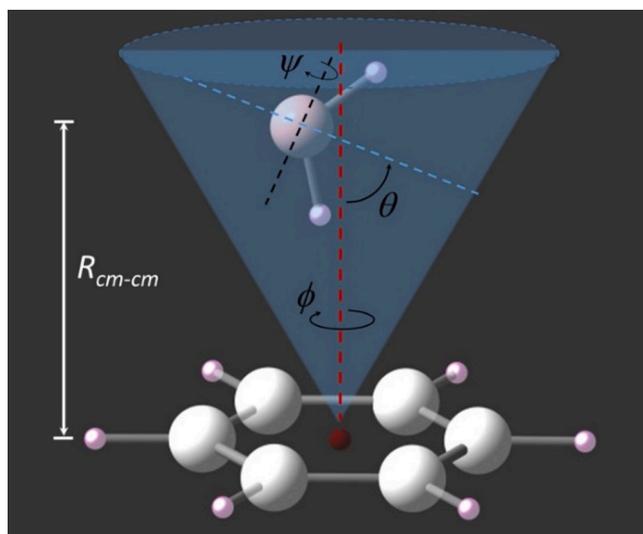


Fig. 1. Arbitrary model for the 1:1 benzene-water complex. The translucent cone indicates an accessible region for the water molecule on the aromatic ring. The angle θ is defined between the benzene C_6 axis (the red dashed line) and the water C_2 axis (the blue dashed line), considering unbroken symmetries; ϕ is the torsion angle about the α -axis of the complex (close to C_6 but not displayed); ψ is the angle between the water plane and C_6 ; and R_{cm-cm} is the center-of-mass to center-of-mass distance between the moieties. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2. Methods and calculations

For this purpose, we consider (i) hybrid *meta*-DFT (HMDFT) models, developed by Truhlar's group [48–50] (especially for noncovalent interactions), and (ii) DFT methods including semiempirical dispersion corrections (DFT-D), as proposed by Grimme et al. [47,51,52]. We compare these results to second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) [53] and quadratic configuration interaction, restricted to single and double substitutions (QCISD) [54]. In (i), we employ HMDFT models optimized from databases for kinetics, which are useful to treat

noncovalent interactions. These are (i-a) the modified Perdew and Wang 1991 exchange functional [55], combined with Becke's 1995 meta correlation functional [56], termed MPWB1K [48]; and (i-b) the M05/06 suite of density functionals [49,50]. For this case, we consider the M05-2X, M06, and M06-2X functional models, where X indicates the amount of nonlocal exchange. In (ii), we employ the generalized gradient approximation (GGA), based on Becke's 1997 power-series proposal [57], by including (ii-a) the damped atom-pairwise dispersion corrections (B97-D), and (ii-b) taking into account the Becke and Johnson damping D3(BJ) [52]. For a broader comparison with recent results [1], we have also considered the pure B3LYP [58–60] hybrid functional.

Electronic structure calculations and full geometry optimization for the bz-wt complex were performed with these levels of theory, using two basis sets: (⊙) 6-311++G(d,p), which reads a borderline basis set to treat this system, and (⊙) aug-cc-pVTZ, which appears to be a sufficiently accurate basis set to describe this system. For the ab initio optimizations we set the force criterion to 10^{-5} Hartree/Bohr and, in the case of DFT, ultrafine grids are employed. We have explored several points in the potential energy hypersurface in order to find the true energy minimum. All these points were investigated by means of the vibrational frequency analysis to obtain the intermolecular fundamentals. Although extrapolation to the complete basis set limit has proven to be an excellent methodology for obtaining reliable potential functions [61], our complexation energy is calculated here by correcting for the basis set superposition error (BSSE), using the counterpoise (CP) technique [62,63]. Thus, after including the zero-point vibrational energy (ZPVE) correction, we obtain a more economical estimate for the dissociation limit of bz-wt, which is compared to a set of available experimental data. All these calculations were performed using Gaussian 09 package [63], except for QCISD and MP2 (with the anharmonic correction) and MPWB1K, which were performed using Gaussian 16 package [64].

3. Results and discussion

3.1. Geometric features of the true minimum

As previously indicated in the model displayed in Fig. 1, the more acceptable structure for bz-wt exhibits an axial symmetry, with an

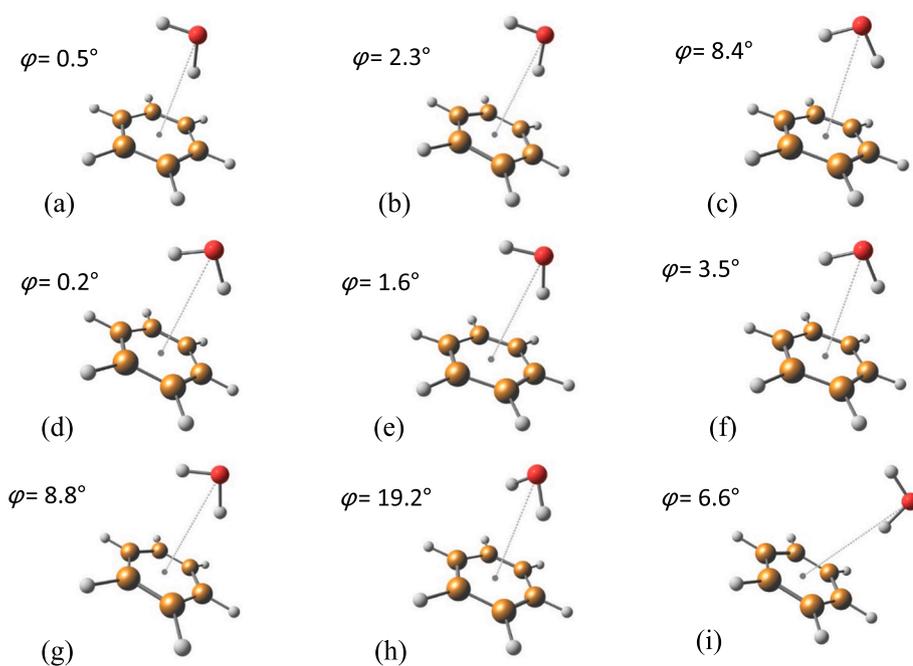


Fig. 2. Optimized geometries of bz-wt at different levels of calculations, using the 6-311++G(d,p) basis set (⊙): (a) MP2, (b) QCISD, (c) MPWB1K, (d) M05-2X, (e) M06, (f) M06-2X, (g) B97-D, (h) B97-D3, (i) B3LYP. All these structures are found as being true energy minima. The dotted lines indicate the R_{O-cm} distance reported in Table 1. We define the dihedral $\phi = 0^\circ$ (cf. Fig. 1) when the O–H bond of water is in an eclipsed conformation regarding the C–H bond of benzene. The reported values in the panels are oriented in the anticlockwise/clockwise direction (cf. Fig. S1).

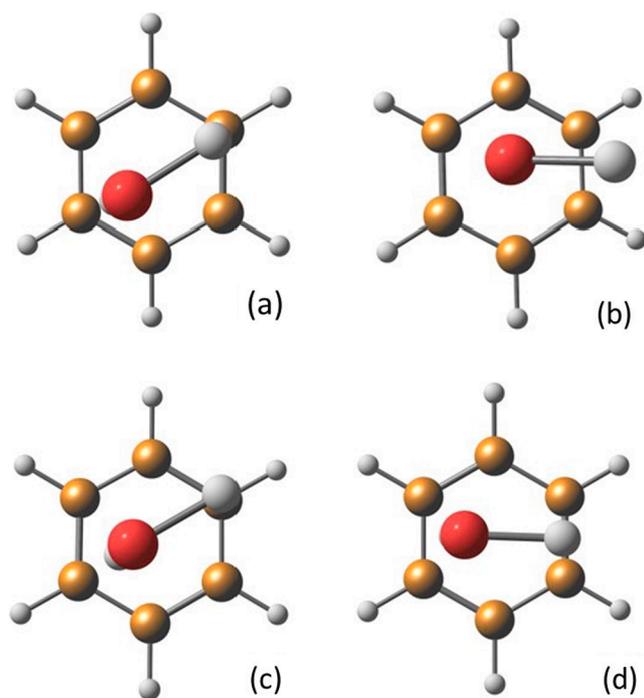


Fig. 3. Top view of the fully optimized structures of bz-wt with QCISD/6-311++G(d,p) (a and b) and MP2/aug-cc-pVTZ (c and d). Configuration (a) is a minimum with $\phi = 2.3^\circ$ and (b) is a saddle point (one imaginary frequency: $-12.4i \text{ cm}^{-1}$) with $\phi = 25.5^\circ$; (c) is a minimum with $\phi = 0.6^\circ$ and (d) is a saddle point (one imaginary frequency: $-7.5i \text{ cm}^{-1}$) with $\phi = 28.0^\circ$.

equilibrium distance between the centers of mass of benzene and water ($R_{\text{cm}\cdots\text{cm}}$), in the range of 2.97–3.34 Å [5,12,13]. Notice that the water molecule can rotate about an α -axis very close to the C_6 axis of benzene (denoted by the ϕ angle in Fig. 1), giving rise to the lowest intermolecular fundamentals in this complex. Although there are important theoretical works dealing with bz-wt, it is possible to verify in some cases that the resulting complex is in a saddle point configuration [17,20,23,28]. Usually, this problem is due to limitations of the basis sets or even the theoretical method employed in the calculations. In this context, we discuss the structure of this complex using our proposed levels of theory. We display the fully optimized geometries in Fig. 2, combined with a reasonable basis set (⊖) necessary to treat this complex, and in Figure S1 combined with the aug-cc-pVTZ basis set (⊕). Next, we demonstrate that our optimized structures are true minima from the vibrational analysis. The optimized geometry of bz-wt obtained at each level of theory is given in the supplementary material.

From MP2 combined with the basis sets (⊖) or (⊕), we obtain that the calculated values of the dihedral angle, ϕ , result in eclipsed structures ($\phi = 0.5\text{--}0.6^\circ$). This spatial configuration is geometrically very similar to that obtained with QCISD/6-311++G(d,p). Although it is difficult to determine the relative orientation of water from experiments, these ab initio levels of theory indicate that the eclipsed configuration is energetically preferable, when compared to the staggered configuration, which is found as a shallow saddle point (cf. Fig. 3) with these ab initio procedures. In the case of HMDFT/6-311++G(d,p), we also obtain structures slightly eclipsed, while using HMDFT/aug-cc-pVTZ the resulting configuration appears to depend on the amount of nonlocal exchange included in the functional parametrization. In the case of MPWB1K, both basis sets (⊖) and (⊕) lead to nearly eclipsed configurations ($\phi = 8.4^\circ$ and 7.7° respectively). On the other hand, M05-2X/6-311++G(d,p) yields $\phi = 0.2^\circ$ (fairly eclipsed), whereas M05-2X/aug-cc-pVTZ yields $\phi = 29.9^\circ$ (staggered). Similarly, M06-2X/6-311++G(d,p) yields $\phi = 3.5^\circ$ (nearly eclipsed), whereas M06-2X/aug-cc-pVTZ yields $\phi = 30.0^\circ$ (staggered). Hence, in the case of M05/06-2X,

Table 1

Optimized geometric parameters for the bz-wt complex and bound water (distance in Å and angles in degrees) at different levels (cf. the experimental model in Fig. 1 and optimized geometries in the supplementary material).

	$R_{\text{OH}\cdots\text{cm}}$	$R_{\text{O}\cdots\text{cm}}$	θ	$r_{\text{O}\cdots\text{H}}$ (donor)	$r_{\text{O}\cdots\text{H}}$ (free)	HÖH
Method	(
	⊖) 6-311++G(d,p)					
MP2	2.445	3.353	39.9	0.962	0.960	102.5
QCISD	2.539	3.436	40.6	0.960	0.959	102.8
MPWB1K	2.637	3.343	23.3	0.953	0.951	103.9
M05-2X	2.671	3.272	11.3	0.961	0.959	104.0
M06	2.607	3.434	31.8	0.963	0.959	104.2
M06-2X	2.614	3.220	2.1	0.962	0.960	103.3
B97-D	2.581	3.343	22.4	0.968	0.965	103.0
B97-D3	2.751	3.319	6.7	0.967	0.966	102.4
B3LYP	2.939	3.878	62.1	0.965	0.962	104.8
	(
	⊕) aug-cc-pVTZ					
MP2	2.397	3.304	39.2	0.965	0.961	103.4
MPWB1K	2.600	3.357	19.0	0.953	0.951	104.1
M05-2X	2.435	3.297	36.3	0.961	0.958	104.6
M06	2.541	3.383	30.3	0.962	0.958	104.0
M06-2X	2.520	3.218	18.6	0.962	0.960	103.3
B97-D	2.492	3.396	37.7	0.968	0.965	103.7
B97-D3	2.557	3.407	23.4	0.968	0.965	103.4
B3LYP	2.881	3.823	66.4	0.964	0.961	104.9
Expt./	–	2.97	~49	–	–	–
Theor. ^a						
Expt. ^b	–	3.347(5)	20 ± 15	–	–	–
Expt. ^c	–	3.329	37	–	–	–

^a Ref [13]; ^b Ref [12]; ^c Ref [14]. The experimental distance refers to $R_{\text{cm}\cdots\text{cm}}$.

staggered configurations are preferable for this complex when the basis set is improved. Such an inversion effect is not observed for pure M06 that preserves the eclipsed structure ($\phi = 1.6\text{--}1.7^\circ$), using both basis sets (⊖) or (⊕), in line with MP2 and QCISD. This result shows that the spatial configuration of bz-wt is also rather sensitive to the amount of nonlocal exchange.

Still considering the geometric aspects, the inclusion of a long-range dispersion correction into a pure GGA functional [50] preserves a nearly eclipsed configuration. However, when we take into account the semi-empirical dispersion using the Becke and Johnson damping [51], the orientation of water in the complex exhibits an intermediate configuration between staggered and eclipsed. This is, B97-D3/6-311++G(d,p) yields $\phi = 19.2^\circ$ (nearly staggered), while B97-D3/aug-cc-pVTZ yields $\phi = 8.6^\circ$ (nearly eclipsed). Interestingly, by improving the basis set (⊖ → ⊕), both B97-D and B97-D3 appear to converge approximately to eclipsed structures. The least reliable structure of bz-wt is achieved with B3LYP, which yields an approximately eclipsed structure with the basis set (⊖), and almost staggered with (⊕). Indeed, B3LYP exhibits a questionable geometry, with the largest distance between the oxygen atom of water and the center-of-mass of benzene ($R_{\text{O}\cdots\text{cm}}$). For this complex, $R_{\text{O}\cdots\text{cm}} \gtrsim R_{\text{cm}\cdots\text{cm}}$, within an error lower than 2%, so that hereafter we consider comparisons with our calculated $R_{\text{O}\cdots\text{cm}}$ distance.

In Table 1, we report other important geometric features calculated for the complex using both basis sets (⊖) and (⊕). With the first one (⊖) considering MP2 and QCISD, we obtain $R_{\text{O}\cdots\text{cm}}$ values of 3.35 and 3.44 Å, which are in good agreement with the estimated value ($R_{\text{cm}\cdots\text{cm}}$) by Suzuki et al. [12] of about 3.35 Å, from microwave absorption. However, this quantity may be still smaller, about 2.97 Å, considering the experiments realized by Gotch and Zwier [13], with resonant two-photon ionization spectroscopy. When computed with HMDFT and DFT-D, this parameter seems to be described in a very similar way to MP2 or QCISD. For example, MPWB1K gives values in the 3.34–3.36 Å range, while M05-2X gives values in the 3.27–3.30 Å range, which are in very good agreement with the experimental data. In this series of HMDFT, only M06 yields values of $R_{\text{O}\cdots\text{cm}}$ in a range (3.38–3.43 Å) that is more similar to the QCISD value, whereas M06-2X yields the smallest

Table 2

Computed values of dipole moments (in D) for an isolated water and bz-wt, and rotational constants (in MHz) only for the complex at different levels.

	$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\mu_{\text{bz-wt}}$	A	B	C
Method	(
	⊙) 6-311++G(d,p)				
MP2	2.19	2.46	2818.6899	2022.6352	2018.9747
QCISD	2.16	2.43	2813.5221	1961.7001	1956.3774
MPWB1K	2.17	2.59	2886.5306	2057.7654	2052.2062
M05-2X	2.22	2.28	2848.1623	2111.8249	2103.3019
M06	2.18	2.20	2910.3060	1970.6154	1951.3441
M06-2X	2.18	2.64	2843.1379	2130.5503	2122.3825
B97D	2.12	2.53	2809.7682	2035.0925	2031.3839
B97-D3	2.13	2.56	2811.7733	2063.9048	2056.0665
B3LYP	2.15	2.44	3181.4499	1657.3544	1562.1652
	(
	⊙) aug-cc-pVTZ				
MP2	1.86	2.26	2866.9860	2064.5658	2056.0433
MPWB1K	1.88	2.37	2896.7383	2050.3271	2042.9297
M05-2X	1.92	2.40	2879.2819	2079.5926	2079.2008
M06	1.84	2.33	2921.0963	2013.3557	1995.9042
M06-2X	1.90	2.45	2857.0198	2157.2412	2148.7401
B97-D	1.80	2.22	2855.8927	1987.5069	1976.3468
B97-D3	1.80	2.28	2870.0034	1985.1338	1971.2961
B3LYP	1.85	2.18	3164.3196	1693.3087	1603.1456
Expt.	1.855 ^a	1.75–1.94 ^b	~2750 ^c	1994.7735(2) ^f	–

^a Ref. [65]; ^b Ref. [22]; ^c Ref. [14]. The measured dipole moment is a projection into the benzene C₆ axis.

values, around 3.22 Å, using both basis sets (⊙) or (⊙). The results obtained with the two levels of DFT-D are also consistent with the experimental predictions; i.e., 3.34–3.40 Å with B97-D and 3.32–3.41 Å with B97-D3, with the basis sets (⊙) and (⊙).

To have a better description of the whole geometry of bz-wt, we report our calculated angle θ , as indicated in Fig. 1. The experimental estimates by Gotch and Zwier [13] is 49°, while this same angle is estimated as being 37° by Gutowsky et al. [14]. Again, the MP2 and QCISD results are in good agreement with these experimental data; although it appears that the measurement of θ is not a simple task [12]. For instance, the values of θ obtained with MPWB1K using both basis sets considered here is in the 19–24° range, which is well acceptable in comparison to the experimental measurement range of Ref. [12]. Similarly, M06 appears to be a stable HMDFT method using the basis sets (⊙) and (⊙) to describe the bz-wt geometry, giving $\theta = 30$ –32°. On the contrary, M05-2X and M06-2X exhibit larger variations considering the improvement of basis set (⊙ → ⊙), this is, $\theta = 11$ –36° and $\theta = 2$ –19°, respectively. Using B3LYP, this angle is poorly described, i.e., $\theta = 62$ –66°, with both basis sets, which are out of the experimental range.

Before we conclude the performance analysis of HMDFT and DFT-D for describing the geometric features of bz-wt, it is also important to discuss in more detail the possible configuration of bound water in this complex using the best levels of calculations reported here. We have examined several points in the potential energy hypersurface of bz-wt, starting from $\phi = 0^\circ$ (eclipsed) up to $\phi = 30^\circ$ (staggered), with QCISD/6-311++G(d,p) and MP2/aug-cc-pVTZ. We display the corresponding optimized structures in Fig. 3, using both tight convergence criteria and ultrafine grids. These results indicate that there are, at least, two configurations of lower energy around a C–H bond (eclipsed or staggered), which are six-fold degenerate by symmetry. However, based on these theoretical results, we obtain that an approximately eclipsed structure (with the water plane nearly parallel to a C–H bond), should be the true minimum of this complex, whereas the staggered configuration should be a saddle point. We notice that our results are contrary to the recent estimates of this configuration by Andersen et al. [1], using the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) level of calculation. In fact, we have verified here that B3LYP/6-311++G(d,p) leads to a minimum nearly eclipsed ($\phi = 6.6^\circ$), while B3LYP/aug-cc-pVTZ leads to a minimum nearly staggered ($\phi = 23.2^\circ$). This result is very similar to the analysis

performed in Ref. [1], although our results indicate that B3LYP does not yield a reliable geometry for bz-wt, as reported in Table 1.

3.2. Dipole moment and rotational constants

As early reported in the experiments based on Stark effects [22], the dipole moment of the bz-wt complex has been found to depend, in some extent, on the rotational state, varying from 1.65 D to 2.00 D, for its ground and first excited internal rotational states. However, due to the complexity of the internal rotations [22] in this complex, only the ground state transitions in its rotational spectrum are approximately determined. This naturally influences the dipole moment determination for bz-wt. Moreover, according to unresolved hyperfine structure [14], the measurement of the dipole moment corresponds to a projection into the benzene C₆ axis. With respect to the water molecule dipole moment, such a measurement implies in an electric polarization of ~ 0.5 D [22], upon bz-wt complexation. In Table 2, we report our calculated total dipole moment of the isolated water molecule and the complex. These results indicate that the dipole moment of isolated water is more sensitive than the bz-wt dipole moment, regarding the basis set improvement (⊙ → ⊙). In general, using the basis set (⊙), we obtain an excellent agreement with the experimental data for an isolated water molecule (1.855 D [65]), mainly with MP2, MPWB1K, M06, and B3LYP (cf. Table 2).

In the case of the complex, the total dipole moment (oriented in the same direction of the water dipole) calculated with these methods exhibits values ranging from 2.20 D to 2.56 D, with the basis set (⊙), and from 2.18 D to 2.45 D, with the basis set (⊙). Indeed, if one considers a dipole projection into C₆, taking into account our estimated angle θ for each corresponding structure (cf. Table 1), these values tend to be decreased depending on the θ magnitude. For example, in the case of MP2 and QCISD, using the basis set (⊙), we obtain projected values of 1.89 D and 1.84 D, respectively, which are within the experimental range reported in Table 2. However, as can be noticed, MP2 and QCISD combined with 6-311++G(d,p) yields a small polarization upon complexation of ~ 0.3 D, when compared to the experimental estimate of ~ 0.5 D. As expected here, a better prediction of this polarization is obtained with MP2/aug-cc-pVTZ that yields ~ 0.4 D. In turn, some HMDFT methods already yield acceptable polarization effects with the basis set (⊙). This is the case of MPWB1K (~0.3 D) and M06-2X (~0.6 D). Correspondingly, the improvement of basis set to (⊙) leads this polarization to ~ 0.5 D in the case of MPWB1K and maintains it in ~ 0.6 D in the case of M06-2X. In the case of DFT-D, using the basis set (⊙) we obtain a mild polarization effect with B97-D (~0.2 D) and a larger polarization effect with B97-D3 (~0.4 D). By improving the basis set (⊙ → ⊙), this effect becomes ~ 0.4 D and ~ 0.5 D, respectively.

We notice that based only on this analysis, one could suppose that B3LYP is an appropriate method to describe the charge redistribution of the bz-wt complex, because the calculated polarization with both basis sets is of 0.3 D. However, this result is merely fortuitous, since the geometry of the complex is quite inadequate, as compared to the experimental data. In fact, bz-wt is approximately prolate with A ~ 2750 MHz and (B – C) about 45–49 MHz [14,22]. As calculated here, we obtain A > B ≅ C (cf. Table 2), although our values of (B – C) are, in general, below the experimental range. Among the HMDFT methods, we obtain values between 5.6 MHz (MPWB1K) to 19.3 MHz (M06) with the basis set (⊙), and 0.4 MHz (M05-2X) to 17.5 MHz (M06) with the basis set (⊙). Using (⊙), DFT-D yields 3.7 MHz (B97-D) and 7.8 MHz (B-97-D3), whereas using (⊙), these values are increased to 11.2 MHz (B97-D) and 13.8 MHz (B-97-D3). The exception is due to the case of B3LYP that overestimates this difference, yielding values larger than 90 MHz with the basis sets considered. As reported in Table 2, all these methods are far from capturing dynamic aspects of the internal rotation of bz-wt, which prevents an accurate description of its rotational constants.

Table 3

Calculated complexation, relaxation, and counterpoise corrected (including the ZPVE corrections) dissociation energies (in kcal/mol) of bz-wt at different levels.

Method	ΔE_e	Δ_{relax}	D_0^{cp}	D_0^{cp}
(
⊙) 6-311++G(d,p)				
MP2	-4.19	0.24	2.64	1.89 ^a
QCISD	-3.80	0.08	2.10	1.47 ^a
MPWB1K	-3.49	0.03	2.87	1.77
M05-2X	-4.29	0.05	3.74	2.79
M06	-3.64	0.02	3.03	2.38
M06-2X	-4.64	0.06	3.99	3.07
B97-D	-4.32	0.03	3.66	2.78
B97-D3	-4.46	0.06	3.78	2.89
B3LYP	-2.06	0.07	1.67	0.85
(
⊙) aug-cc-pVTZ				
MP2	-4.24	0.02	3.35	1.93
MPWB1K	-2.62	0.03	2.54	1.45
M05-2X	-3.69	0.02	3.56	2.46
M06	-3.09	0.03	2.79	1.26
M06-2X	-3.95	0.05	3.81	2.69
B97-D	-3.52	0.02	3.41	2.48
B97-D3	-3.56	0.03	3.41	2.45
B3LYP	-1.53	0.01	1.45	0.64
Experimental				
Ref. ^b	-	-	-	1.44
Ref. ^c	-	-	-	1.63–2.78
Ref. ^d	-	-	-	2.25 ± 0.28
Ref. ^e	-	-	-	2.44 ± 0.09

^a Using anharmonic correction up to MP2; ^b Ref. [5]; ^c Ref. [13]; ^d Ref. [15]; ^e Ref. [19].

3.3. Complexation, relaxation and dissociation energies

We now consider the energy components for the bz-wt complex within these different levels of calculations. In Table 3, we report our calculated complexation, relaxation and the corrected dissociation energies by including both BSSE and ZPVE. Additionally, we report some available experimental estimates for the dissociation limit of bz-wt. Among the ab initio calculations, MP2 exhibits the largest absolute values for the complexation and a reasonable estimation for the dissociation, after including the corrections. Using the basis set (⊙), the complexation is of -4.19 kcal/mol, whereas $D_0^{cp} = 1.89$ kcal/mol. In turn, QCISD gives a complexation of -3.80 kcal/mol and $D_0^{cp} = 1.47$

kcal/mol. However, because of the low depth and flatness of the potential energy hypersurfaces obtained with MP2 and QCISD, combining the basis set (⊙), it was necessary to calculate the ZPVE using the anharmonic correction, in order to obtain a reliable dissociation energy (cf. Table S1). This problem is suppressed when we improve the basis set (⊙ → ⊙) and even the harmonic correction becomes good enough to predict D_0^{cp} . For example, using the basis set (⊙), the complexation is of -4.24 kcal/mol, whereas $D_0^{cp} = 1.93$ kcal/mol at MP2.

Regarding HMDFT, we notice that the functionals M05/06 containing double of nonlocal exchange (2X) yield the largest absolute values for the complexation energy with the smallest reductions to attain the corrected dissociation energy (D_0^{cp}). For example, using the basis set (⊙), M06-2X leads to $D_0^{cp} = 3.07$ kcal/mol, which is too high in comparison with the experimental estimates (1.44–2.44 kcal/mol). Even by improving the basis set (⊙ → ⊙) the M06-2X value remains above the upper limit of dissociation, i.e., $D_0^{cp} = 2.69$ kcal/mol. In fact, to calculate this property using HMDFT, MPWB1K reads more adequate (and comparable to ab initio results), leading to values of $D_0^{cp} = 1.77$ kcal/mol (⊙) and of $D_0^{cp} = 1.45$ kcal/mol (⊙). A common aspect among these functionals is that they lead to a smaller BSSE as compared to the ab initio methods.

Now, considering the empirical dispersion corrections in the B97-D family of functionals, we obtain high absolute values for the complexation energy as well as small reductions until obtaining the limit of dissociation of the complex. Interestingly, these methods also yield small BSSE. Using the basis set (⊙), B97-D leads to $D_0^{cp} = 2.78$ kcal/mol (an upper limit of Ref. [13]), which is reduced by improving the basis set (⊙ → ⊙) to 2.48 kcal/mol (Table 3), in good agreement with data from Refs. [13] and [19]. A similar behavior is noticed for B97-D3 when we improve the basis set. This is, the corrected dissociation energy goes from 2.89 kcal/mol (above the experimental upper limit) to 2.45 kcal/mol (within the experimental range of Ref. [13]). This latter value is also an upper limit of the estimated experimental range for the dissociation of bz-wt in Ref. [19].

Differently from the cases of the HMDFT and DFT-D methods, the estimated dissociation of bz-wt using pure B3LYP yields the worst values in this series, which are lower than 1 kcal/mol using both basis sets (⊙) or (⊙). Certainly, the values obtained with B3LYP are far below the lower limit of the experimental estimates for the dissociation of the bz-wt complex. Therefore, it is not reasonable to employ pure hybrid DFT models based only in the adiabatic connection [58–60] to describe this

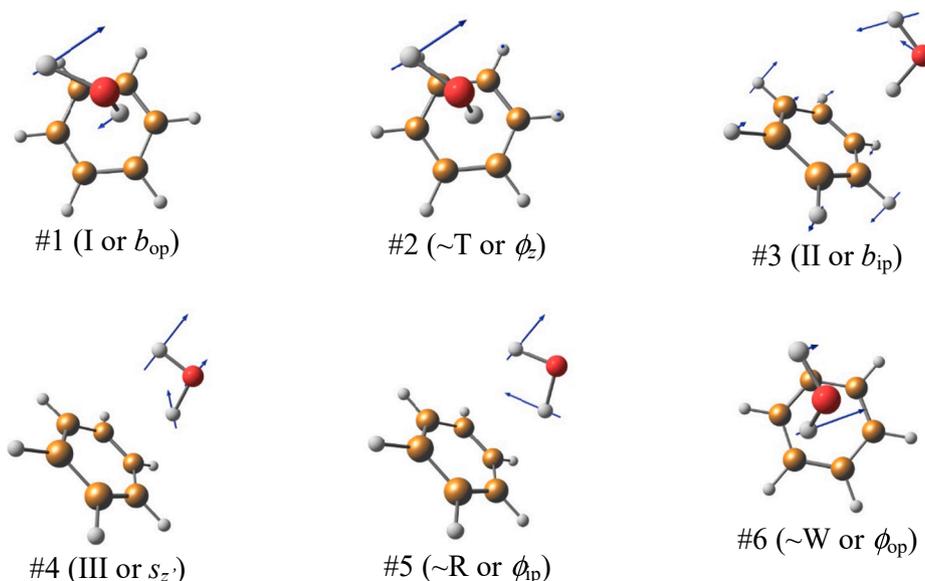


Fig. 4. Calculated intermolecular fundamentals (at the MP2/6-311++G(d,p) level) in bz-wt compared to the axis system proposed by Gotch and Zwier [13].

Table 4

Assignment of the calculated van der Waals vibrational modes #1 to #6 of bz-wt (in cm^{-1}) at different levels.

	I	II	III	~T	~R	~W
Method	(
	⊙) 6-311++G(d,p)					
MP2	18.1	48.7 ^a	97.6 ^c	46.6 ^b	119.3 ^d	259.5 ^e
QCISD	15.2	45.3 ^a	90.0 ^c	40.4 ^b	122.7 ^d	249.8 ^e
MPWB1K	39.4	68.1 ^b	88.2 ^c	78.2 ^a	248.9 ^d	266.3 ^e
M05-2X	49.0	65.2 ^b	114.0 ^c	95.6 ^a	168.1 ^d	343.5 ^e
M06	18.9	37.7 ^b	93.1 ^c	56.9 ^a	218.5 ^e	197.9 ^d
M06-2X	52.9	62.6 ^b	113.9 ^a	153.6 ^c	207.4 ^d	303.5 ^e
B97-D	36.0	49.9 ^a	109.5 ^c	43.3 ^b	183.1 ^d	259.9 ^e
B97-D3	42.0	50.2 ^b	110.9 ^c	79.9 ^a	149.3 ^d	277.0 ^e
B3LYP	2.2	20.9 ^b	71.4 ^c	59.2 ^a	156.6 ^d	242.4 ^e
	(
	⊙) aug-cc-pVTZ					
MP2	9.4	48.3 ^b	107.7	56.0 ^a	140.5 ^d	237.8 ^e
MPWB1K	36.0	70.4 ^b	85.8 ^c	72.8 ^a	181.7 ^e	259.9 ^d
M05-2X	48.8	51.6 ^b	107.1 ^c	78.8 ^a	166.6 ^d	276.6 ^e
M06	30.7	63.5 ^b	110.1 ^c	72.5 ^a	244.6 ^e	234.7 ^d
M06-2X	37.1	72.1 ^a	130.1 ^d	68.0 ^b	86.3 ^c	260.2 ^e
B97-D	17.0	36.5 ^b	117.4 ^c	47.6 ^a	140.8 ^d	234.5 ^e
B97-D3	30.0	42.6 ^b	103.7 ^c	79.7 ^a	154.8 ^d	248.1 ^e
B3LYP	2.5	23.5 ^b	71.5 ^c	54.6 ^a	160.2 ^d	238.4 ^e
	Experimental estimates					
Ref. ^f	b_{op}	43	60	ϕ_z	94	ϕ_{op}

^a Mode #3; ^b mode #2; ^c mode #4; ^d mode #5; ^e mode #6. ^f Ref. [13]. Note that the wavenumbers of the modes b_{op} , ϕ_z , and ϕ_{op} were not yet experimentally determined.

type of intermolecular system. Thus, going beyond this approach, we found MPWB1K as giving a lower limit for the experimental estimates of the dissociation. Moreover, the inclusion of long-range dispersion corrections, such as in B97-D and B97-D3, leads the dissociation to an upper limit of the experimental estimates.

3.4. Intermolecular fundamentals and frequency shifts of bound water

The assignment of intermolecular van der Waals (vdW) modes of small molecular clusters has been possible with recent advances in THz absorption spectroscopy [66,67]. For bz-wt, the lowest vibrational mode is characterized by a hindered translation-rotation of the water molecule [1] with respect to the benzene ring. It also appears with a hindered rotation of water about ϕ (cf. Fig. 1), combined with a small nutation of the benzene plane. However, by virtue of the low frequency range of these vdW modes and the nearly free internal rotation of water, it is not a simple task to make their correct assignment. Gotch and Zwier [13] early determined the vdW structure of this complex in terms of an axis system that rotates with the water molecule. We critically analyze these intermolecular fundamentals of bz-wt using the different levels of calculations proposed in the present study (cf. Fig. 4). In fact, the calculated fundamentals here should be seen as a more qualitative result than a rigorous assignment of the vdW modes.

The hindered rotations of bound water around the C_6 axis is usually characterized by libration modes, denoted by rocking (R), wagging (W), and twisting (T). However, the clear observation of these modes depends on the confining environment [68] as well as the method employed to perform the vibrational analysis. For instance, our analysis indicates the dependence and sensitivity on the method employed for calculating these vdW modes (cf. Table 4). As displayed in Fig. 4, there are six vdW vibrational modes (#1 to #6) in the bz-wt complex with moderate IR activity, relative to the motion of the water molecule with respect the benzene ring. For clarity, we illustrate these modes only for the MP2/6-311++G(d,p) level, where three of them are asymptotically correlated to translations of the water molecule and other three modes are characterized by librational motions (hindered rotations of bound water).

To perform this analysis, we have separated the vdW fundamentals

Table 5

Calculated vibrational modes and shifts ($\Delta\nu_j = \nu_j^{\text{bw}} - \nu_j^{\text{w}}$) of bound water upon complexation at different levels. The calculated values of ν_j^{w} are reported in Table S2.

	ν_1^{bw}	$\Delta\nu_1$	ν_2^{bw}	$\Delta\nu_2$	ν_3^{bw}	$\Delta\nu_3$
Method	(
	⊙) 6-311++G(d,p)					
MP2	3864	-21	1645	16	3977	-26
QCISD	3882	-7	1670	16	3976	-15
MPWB1K	3964	-9	1659	26	4061	-21
M05-2X	3897	-1	1615	34	3976	-22
M06	3849	-41	1595	17	3985	-29
M06-2X	3888	-6	1623	28	3975	-25
B97-D	3728	-7	1615	26	3834	-16
B97-D3	3733	-6	1623	31	3823	-28
B3LYP	3793	-24	1613	10	3904	-19
	(
	⊙) aug-cc-pVTZ					
MP2	3783	-39	1631	3	3915	-33
MPWB1K	3937	-10	1667	11	4035	-19
M05-2X	3839	-25	1613	5	3945	-19
M06	3820	-43	1625	14	3954	-29
M06-2X	3852	-19	1629	13	3940	-35
B97-D	3700	-15	1615	3	3814	-13
B97-D3	3695	-24	1625	10	3809	-19
B3LYP	3770	-7	1633	6	3880	-19
	Experimental					
Ref. ^a	3616.9	-21	1600.9	11	3714.0	-20

^a Ref. [4].

in two categories: (a) hindered translation-rotations, denoted by I, II, and III; and (b) libration modes, resembling twisting (~T), rocking (~R), and wagging (~W) of bound water. We have tried to compare these modes with the early description of Gotch and Zwier [13], albeit it is difficult to know if we are dealing with the same fundamentals, because of the similarity of some modes as well as their change considering the different levels of calculation. In general, by improving the accuracy of the method does not guarantee that these modes will appear in the same order. Moreover, as we report in Table 4, the description of these modes are strongly dependent on the level of approximation used for their calculations.

In the work realized by Gotch and Zwier [13], we identify a mode (s_z) that can be related to our calculated mode #4 obtained with MP2/6-311++G(d,p). This is the stretch of the water center-of-mass along the C_6 axis of benzene (cf. Fig. 4), with frequency experimentally estimated in 60 cm^{-1} . However, or calculated value with MP2/6-311++G(d,p) is of 98 cm^{-1} for this mode. The bending mode in the plane of the water molecule (b_{ip}), experimentally estimated in 43 cm^{-1} , appears to be our mode #3 (II), calculated as being 49 cm^{-1} , and the bending mode perpendicular to the plane of the water molecule (b_{op}), whose frequency value is not experimentally estimated, can be related to the calculated lowest fundamental. Regarding the libration modes, we identify that our ~ T mode is similar to the internal rotation about z (ϕ_z), whose frequency is not experimentally reported. Furthermore, it appear that the ~ R mode corresponds to the torsion of the water molecule in its plane (ϕ_{ip}), estimated in 94 cm^{-1} , for which our calculated value is 119 cm^{-1} . Finally, our ~ W mode appears to be the torsion of the water molecule out of the plane, perpendicular to the benzene ring (ϕ_{op}), whose frequency is not experimentally reported.

Regarding the shifts of the OH fundamentals of water upon complexation (cf. Table S2), we notice that the levels of calculations considered here are more consistent to make a better prediction of the vibrational spectroscopy (cf. Table 5). Experimentally [4], the shifts of the symmetric ($\Delta\nu_1$) and asymmetric ($\Delta\nu_3$) stretches are -21 and -20 cm^{-1} , respectively, in bz-wt. Using the basis set (⊙), MP2 predicts excellent values for these shifts; i.e., -21 and -26 cm^{-1} , albeit these values are overestimated by improving the basis set (⊙ → ⊙) to -39 and -33 cm^{-1} , respectively. In turn, QCISD/6-311++G(d,p) yields shifts

Table 6

Overall quality/performance of the methods to describe the properties of bz-wt.

Method	Property				
	geometry	electrostatic	energetics	fundamentals vdW	$\Delta\nu_j$
(
⊙) 6-311++G(d,p)					
MP2	good	fair	good	good	fair
QCISD	good	good	good	good	fair
MPWB1K	good	good	good	poor	fair
M05-2X	fair	fair	poor	poor	poor
M06	good	good	good	poor	poor
M06-2X	fair	poor	poor	fair	poor
B97-D	good	fair	poor	good	poor
B97-D3	fair	poor	poor	fair	poor
B3LYP	poor	fair	poor	poor	excellent
(
⊙) aug-cc-pVTZ					
MP2	excellent	excellent	good	fair	poor
MPWB1K	fair	good	good	fair	fair
M05-2X	fair	fair	good	fair	excellent
M06	good	good	fair	poor	poor
M06-2X	fair	fair	poor	fair	fair
B97-D	good	fair	fair	fair	fair
B97-D3	fair	fair	fair	fair	excellent
B3LYP	poor	good	poor	poor	fair

$\Delta\nu_1 = -7 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta\nu_3 = -15 \text{ cm}^{-1}$. It is also important to mention that, among the HMDFT methods using (⊙), the calculated symmetric shift is generally small, except for M06 that overestimates this shift giving -41 cm^{-1} . Furthermore, we notice that for the B97-D family with (⊙) the calculated symmetric shifts are also small, i.e., -7 cm^{-1} with B97-D and -6 cm^{-1} with B97-D3. Surprisingly, B3LYP gives excellent values for both shifts using the basis set (⊙) ($\Delta\nu_1 = -24 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta\nu_3 = -19 \text{ cm}^{-1}$), although these values are again fortuitous results. Indeed, by improving the basis set (⊙ → ⊙), $\Delta\nu_1 = -7 \text{ cm}^{-1}$ with B3LYP.

Despite the low values calculated for the symmetric shift of the OH fundamental using the basis set (⊙), the asymmetric shift is better described by these levels of calculations. For example, they give values of $\Delta\nu_3$ nearer the experimental prediction, as reported in Table 5. Now, using our best basis set (⊙) considered here, M05-2X and B97-D3 yield a good description of both symmetric and asymmetric shifts in comparison with the experimental prediction. As reported in Table 5, $\Delta\nu_1 = -25 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta\nu_3 = -19 \text{ cm}^{-1}$, calculated with M05-2X, and $\Delta\nu_1 = -24 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta\nu_3 = -19 \text{ cm}^{-1}$, calculated with B97-D3. Interestingly, even the blue shift of the bending mode of bound water is correctly predicted by these two functionals.

4. Conclusions

We have theoretically assessed the molecular properties of the 1:1 benzene-water complex. Geometric features, dipole moment, rotational constants, interaction energy, and characteristic vdW fundamentals were comparatively examined in the context of electronic structure calculations. Moreover, we have evaluated the effects of nonlocal exchange and empirical dispersion interaction within DFT, by comparing the results with MP2 and QCISD levels of theory. Our study reveals that for weakly bound systems dominated by vdW interactions, such as bz-wt, the inclusion of nonlocal exchange (via HMDFT) and semi-empirical dispersion (via DFT-D) may not be sufficiently calibrated to achieve a full description of the complex properties. Thus, stringent criteria in the choice of the method, along with the basis set, are necessary, mainly if the interest goes beyond the 1:1 complex, such as hydrated PAHs and GFs. We summarize our theoretical results in a satisfaction table (Table 6) take into account several experimental data available for this system.

Table 6 should be understood as a qualitative summary of the entire

methodology used in this study. Surprisingly, HMDFT and DFT-D exhibit a reasonable quantitative performance in the description of the system, as compared to MP2 or QCISD, using both basis sets (⊙) or (⊙). Although for this size of system the computational time is not usually an important issue to decide first on the functional models (cf. Ref. [69]), it is important to note that if we are interested in similar but larger systems, corrections considering long-range dispersion terms in DFT are necessary for obtaining a good general description. Similarly, if we take into account kinetic aspects of bound water, for example, HMDFT also plays a relevant role in the calculations, although we must be careful with the inclusion of double nonlocal exchange. Finally, the performance analysis reported in Table 6 depends on which property we are interested in evaluating for bz-wt or another related system.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was partially financed by the Brazilian agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Finance Code 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB). RR also thanks INCT-FCx (CNPq) and National Super-computer Centre (NSC) at Linköping University in Sweden.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113464>.

References

- [1] J. Andersen, R.W. Larsen, J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* 124 (2020) 513–519.
- [2] G. Karlström, P. Linse, A. Wallqvist, B. Jonsson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3717–3782.
- [3] A. Dawes, N. Pascual, N.J. Mason, S. Gärtner, S.V. Hoffmann, N.C. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 15273–15287.
- [4] A. Engdahl, B. Nelander, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2860–2864.
- [5] J. Wanna, J.A. Menapace, E.R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1795–1805.
- [6] J.A. Menapace, E.R. Bernstein, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2533–2544.
- [7] P. Linse, *J. Comput. Chem.* 9 (1988) 505–517.
- [8] J.L. Bredas, G.B. Street, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 7291–7299.
- [9] H. Zhao, J. Chang, L. Du, *Comput. Theor. Chem.* 1084 (2016) 126–132.
- [10] B.V. Cheney, M.W. Schulz, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6268–6273.
- [11] J.D. Augspurger, C.E. Dykstra, T.S. Zwier, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7252–7257.
- [12] S. Suzuki, P.G. Green, R.E. Bumgarner, S. Dasgupta, W.A. Goddard III, G.A. Blake, *Science* 257 (1992) 942–945.
- [13] A.J. Gotch, T.S. Zwier, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 3388–3401.
- [14] H.S. Gutowsky, T. Emilsson, E. Arunan, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4883–4893.
- [15] B.M. Cheng, J.R. Grover, E.A. Walters, *Chem. Phys. Lett.* 232 (1995) 364–369.
- [16] R.N. Pribble, A.W. Garrett, K. Haber, T.S. Zwier, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 531–544.
- [17] S.Y. Fredericks, K.D. Jordan, T.S. Zwier, *J. Phys. Chem.* 100 (100) (1996) 7810–7821.
- [18] K.S. Kim, J.Y. Lee, H.S. Choi, J. Kim, J.H. Jang, *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997) 497–502.
- [19] A. Courty, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuze, M.P. Gaigeot, V. Brenner, P. de Pujo, P. Millié, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 6590–6600.
- [20] P. Tarakeshwar, H.S. Choi, S.J. Lee, J.Y. Lee, K.S. Kim, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 5838–5849.
- [21] D. Feller, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 7558–7561.
- [22] T. Emilsson, H.S. Gutowsky, G. de Oliveira, C.E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 1287–1294.
- [23] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimarum, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11450–11458.
- [24] M. Miyazaki, A. Fujii, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 8269–8272.
- [25] Y. Zhao, O. Tishchenko, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19046–19051.
- [26] S. Li, V.R. Cooper, T. Thonhauser, A. Puzder, D.C. Langreth, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 9031–9036.
- [27] J. Ma, D. Alfe, A. Michaelides, E. Wang, *J. Chem. Phys.* 130 (2009), 154303.

- [28] S.J. Kim, H.I. Seo, B.H. Boo, *Mol. Phys.* 107 (2009) 1261–1270.
- [29] M. Prakash, K.G. Samy, V. Subramanian, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 13845–13852.
- [30] A.O. Ajala, V. Voora, N. Mardirossian, F. Furche, F. Paesani, *J. Chem. Theory Comput.* 15 (2019) 2359–2374.
- [31] K. Coutinho, S. Canuto, M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* 65 (1997) 885–891.
- [32] S. Furutaka, S. Ikawa, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 751–755.
- [33] M.P.S. Mateus, N. Galamba, B.J.C. Cabral, *J. Chem. Phys.* 136 (2012), 014507.
- [34] A. Choudhary, A. Chandra, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 8600–8612.
- [35] A. Choudhary, A. Chandra, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 6132–6145.
- [36] A. Choudhary, A. Chandra, *J. Chem. Phys.* 151 (2019), 044508.
- [37] A.K. Lemmens, S. Gruet, A.L. Steber, J. Antony, S. Grimme, M. Schnell, A.M. Rijs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 3414–3422.
- [38] M. Kocman, M. Pykal, P. Jurečka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 3144–3152.
- [39] R.R.Q. Freitas, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C.M.C. de Castilho, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 12348–12356.
- [40] S. Niu, M.-L. Tan, T. Ichiye, *J. Chem. Phys.* 134 (2011), 134501.
- [41] S. Kawahara, T. Uchimaru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2869–2872.
- [42] K. Lee, J. Yu, Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* 75 (2007), 045402.
- [43] G.H. Booth, T. Tsatsoulis, G.K.-L. Chan, A. Grüneis, *J. Chem. Phys.* 145 (2016), 084111.
- [44] A.J.C. Varandas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 22084–22098.
- [45] R.O. Jones, *Rev. Mod. Phys.* 87 (2015) 897.
- [46] Y. Wang, P. Verma, X. Jin, D.G. Truhlar, X. He, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 115 (2018) 10257–10262.
- [47] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 211–228.
- [48] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6908–6918.
- [49] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 364–382.
- [50] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241.
- [51] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [52] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* 32 (2011) 1456–1465.
- [53] D. Cremer, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 509–530.
- [54] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5968–5975.
- [55] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671–6687. Erratum: *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978.
- [56] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1040–1046.
- [57] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 8554–8560.
- [58] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [59] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [60] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 200–206.
- [61] A.J.C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 8505–8516.
- [62] S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 11024–11031.
- [63] M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [64] M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, et al. *Gaussian 16*, Revision C.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
- [65] F.J. Lovas, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7 (1978) 1445–1750.
- [66] J. Andersen, J. Heimdal, D. Mahler, B. Nelander, R.W. Larsen, *J. Chem. Phys.* 140 (2014), 091103.
- [67] J. Andersen, J. Heimdal, B. Nelander, R.W. Larsen, *J. Chem. Phys.* 146 (2017), 194302.
- [68] L.M. Lepodise, J. Horvat, R.A. Lewis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 20252–20261.
- [69] A.J.C. Varandas, M.M. González, L.A. Montero-Cabrera, J.M. Garcia de la Vega, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 9122–9129.