



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Explorando a natureza física das interações entre
naftol com gases nobres e nitrogênio gasoso**

RÔMULO CÉSAR RODRIGUES PEIXOTO

Florianópolis
Julho/2022

Rômulo César Rodrigues Peixoto

Explorando a natureza física das interações entre naftol com gases nobres e nitrogênio gasoso

Relatório apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial da disciplina Estágio II (QMC 5512)



Documento assinado digitalmente

Giovanni Finoto Caramori

Data: 01/08/2022 11:49:36-0300

CPF: 280.927.338-30

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis
Julho/2022

AGRADECIMENTOS

Aos amigos, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado ao longo de todo o período de tempo em que me dediquei a este trabalho.

Aos meus pais e irmãos, que me incentivaram nos momentos difíceis e compreenderam a minha ausência enquanto eu me dedicava à realização deste trabalho.

Aos professores pelos ensinamentos.

Ao Giovanni Caramori por ter sido meu orientador e ter desempenhado tal função com dedicação e amizade.

À UFSC por ser um ambiente tão bom de formação pessoal e profissional.

Ao GEEM pelo ajuda incondicional.

As agências de fomento de pesquisa CAPES, CNPq e FAPESC, pela disponibilização de recursos que fizeram esse trabalho ser possível.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1 - Forças intermoleculares	12
2.2 - Métodos Pós Hartree-Fock	14
2.3 - Técnicas de decomposição de energia, origem para forças intermoleculares	17
3. OBJETIVOS	21
3.1 - Objetivos Gerais	21
3.2 - Objetivos Específicos	21
4. MÉTODOS COMPUTACIONAIS	22
4.1 - Geometrias e frequências vibracionais	22
4.2 - Decomposição Local de Energia	22
4.3 - Análise topológica	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Geometrias moleculares	24
5.2 Decomposição Local de Energia	26
5.3 Análise topológica	29
6. CONCLUSÕES	32
7. REFERÊNCIAS	35
I APÊNDICE	36
Apêndice A - Princípios da decomposição local de energia	36
Apêndice B - Princípios do QTAIM	41

Lista de Figuras

1	Diagrama de fluxo do algoritmo de Hartree-Fock. (II) S são as integrais de sobreposição, χ são os orbitais atômicos, α e β são os átomos, H é o hamiltoniano de energia de Born-Oppenheimer e abaixo as integrais de repulsão intereletrônica. (III) X é a matriz diagonalizada e ortogonalizada e U é a matriz unitária. (IV) F' é o operador de Fock expandido, C' é a matriz de coeficientes expandida, D é a matriz de densidade, n é a ocupação do orbital, 0 não ocupado e 1 ocupado, ϵ é a energia orbital. (VI) E é a energia total da molécula.	16
2	Representação esquemática da aproximação dos monômeros segundo o esquema ETS-NOCV. Imagem reprodução. ¹⁹	19
3	Estruturas dos sistemas interagentes naftol $\leftrightarrow$ Ne (1), Ar (2), Kr (3), Xe (4), N ₂ isômero 1 (5) e N ₂ isômero 2 (6) estudadas neste trabalho. . . .	24
4	Numeração dos átomos de 1-naftol.	25
5	Distância (Å) dos átomos do 1-naftol com o Ne, utilizando sistema contendo neônio como exemplo.	26
6	Gráfico da relação entre os valores de polarizabilidade da tabela 5 e as energias de dissociação experimental e calculada.	29
7	Localização dos pontos críticos nos sistemas estudados.	30
8	Mapas de relevo do laplaciano da densidade eletrônica e a localização dos pontos críticos de ligação no espaço.	31

Lista de Tabelas

1	Distância de ligação dos átomos onde ocorre a interação (Å)	25
2	Distância de interação dos átomos do 1-naftol e o respectivo gás (Å) . .	26
3	Raio de van der Waals dos gases presentes nos sistemas estudados (Å)	26
4	Decomposição da energia de dissociação em interação e preparação geométrica dos sistemas (kcal/mol)	27
5	Polarizabilidade de dipolo dos gases presentes nos sistemas estudados	28
6	Decomposição da energia de interação entre as espécies químicas (kcal/mol)	28
7	Decomposição da energia de interação dos sistemas nas suas naturezas físicas (kcal/mol)	28
8	Propriedades da densidade eletrônica nos pontos críticos de ligação entre as espécies constituintes do sistema.	31

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- P - Pressão;
- n - Número de mols;
- V - Volume;
- R - Constante Geral dos Gases;
- T - Temperatura;
- a - Constante de atração molecular;
- b - Volume excluído por mol de partículas;
- $\bar{U}$ - Termo médio de interação;
- k - Constante de Boltzmann;
- α - Polarizabilidade;
- μ - Dipolo;
- ν - Frequência vibracional;
- h - Constante de Planck;
- ψ - Função de onda eletrônica;
- $\hat{H}$ - Operador Hamiltoniano de Energia;
- $\hat{T}$ - Operador de Energia Cinética;
- $\hat{V}$ - Operador de Energia Potencial;
- m_e - Massa do elétron;
- ∇^2 - Laplaciano;
- r - Posição;
- E_{corr} - Energia de correlação;
- δ_0 - Energia Exata da Molécula;
- E_0 - Energia de Hartree-Fock;
- Ψ_{CC} - Função de onda de grupos acoplados
- Ψ_{HF} - Função de onda de Hartree-Fock
- T - Operador de agrupamento
- T^n - Operador de agrupamento de excitação n.

- E_{int} - Energia de interação
- F_A - Energia de Hartree-Fock do fragmento A
- V - Energia potencial
- W_A - Energia de potencial do fragmento A na geometria de interação
- E_{pol} - Expansão da energia de polarização
- $E_{exch.}$ - Termo de energia repulsiva de troca.
- E_{SAPT0} - Energia de interação perturbativa simetricamente adaptada de ordem 0.
- E_{HF} - Energia a partir da metodologia de Hartree-Fock.
- $E_{disp}^{(0)}$ - Energia de dispersão de ordem 0 de interações duplas entre elétrons.
- $E_{exch.-disp}^{20}$ - Energia de dispersão e troca de ordem zero das interações duplas entre elétrons
- E_{AB} - Energia do sistema AB.
- E_A - Energia do fragmento A.
- ΔE_{prep} - Energia de preparação geométrica e eletrônica.
- ΔE_{elstat} - Energia de interação eletroestática.
- ΔE_{Pauli} - Energia de acomodação das nuvens eletrônicas.
- ΔE_{orb} - Energia de interação dos orbitais eletrônicos.
- ΔE - Energia de dissociação
- $\Delta E_{geo-prep}$ - Energia de preparação geométrica.
- $\Delta E_{el-prep}^{ref}$ - Energia de preparação eletrônica das integrais de Hartree-Fock.
- ΔE_{elstat}^{ref} - Energia de interação eletroestática.
- $\Delta E_{exch.}^{ref}$ - Energia de interação de troca.
- ΔE_{disp}^{C-CCSD} - Energia de interação de dispersão.
- $\Delta E_{non-disp}^{C-CCSD}$ - Energia de interação não dispersiva.
- $\Delta E_{int}^{C-(T)}$ - Energia de interação das excitações triplas.
- ΔE_{int}^{HF} - Energia total de interação das integrais de Hartree-Fock.
- ΔE_{int}^C - Energia total de interação das integrais de correlação eletrônica.
- ρ - Densidade eletrônica.
- $\nabla^2 \rho$ - Laplaciano da densidade eletrônica.

- ϵ - Elipticidade.
- K - Energia cinética.

LISTA DE ABREVIATURAS

- BDE - Energia de dissociação de ligação;
- B97-D3 - Funcional de Grimme com correção de dispersão;
- def2-TZVPP - Conjunto de base de valencia de Ahlrichs com funções triplo zeta e novas funções de polarização;
- ETS-NOCV - Estado de Transição Estendido - Orbitais Naturais para Valência Química;
- QTAIM - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas;
- BCP - Ponto crítico de ligação;
- RCP - Ponto crítico de anel;

RESUMO

O estudo de interações não covalentes entre espécies químicas intriga e movimenta áreas da química desde o século 19, a utilização das ideias descobertas pela área têm elucidado várias técnicas e fenômenos, suas aplicações como em biologia, física e ciência de materiais. Este trabalho pretende estudar a natureza física das interações não covalentes do 1-naftol com gases nobres e nitrogênio, visando a compreensão dos mecanismos que formam tais sistemas. O 1-naftol é utilizado como precursor e algumas vezes como controle para estudos de anti-inflamatórios. Para compreender tais interações este trabalho utiliza a decomposição local de energia e análise topológica para compreender as forças que mantêm tais sistemas unidos, provando que a natureza física das interações estudadas são principalmente eletroestáticas e de dispersão.

Palavras-chave: DLPNO-LED, Dispersão, Interações não-covalentes

ABSTRACT

The study of non-covalent interactions between chemical species intrigues and moves areas of chemistry since the 19th century, the use of the ideas discovered by have elucidated various techniques and phenomena, its applications as biology, physics and materials science. This work intends to study the physical nature of non-covalent interactions of 1-naphthol with noble gases and nitrogen, aiming to understand the mechanisms that form such systems. 1-naphthol is used as a precursor and sometimes as a control for studies of analgesics. To understand such interactions this work uses local energy decomposition and topological analysis to understand the forces that hold such systems together, proving that the physical nature of the interactions studied are mainly electrostatic and dispersion.

Keywords: DLPNO-LED, Dispersion, non covalent Interactions

1. Introdução

O 1-naftol, e seus derivados, possuem algumas propriedades biológicas interessantes, bem como atividade anti-inflamatória que depende fortemente de como as estruturas se conectam com o corpo humano inibindo a atividade imunológica do sistema em um determinado nível.

A utilização de compostos naftalênicos já foram testados como tratamento para algumas doenças como artrite reumatoide, infarto do miocárdio, derrame, síndrome do desconforto respiratório agudo e isquemia tecidual. Todos os tratamentos que dependem das interações entre organelas e os compostos da classe.

O estudo de interações não covalentes é um campo que se iniciou no século 19 e desde então tem crescido vertiginosamente, sendo utilizado para compreender processos biológicos, caminhos de reação, coordenação de metais, química de hóspedes e hospedeiros, propriedades de materiais e sensores.

Dentro dos vários tipos de interações possíveis entre as moléculas, a mais notável e proeminente na natureza são as forças de van der Waals, que dependem fortemente das interações entre as nuvens eletrônicas das moléculas interagentes, sendo a acomodação da nuvem eletrônica, interação entre dipolos e forças de dispersão as principais forças geradoras de sistemas ligados não covalentemente.

Normalmente, na natureza, as nuvens eletrônicas que interagem são assimétricas e possuem mais de um campo de coordenação que são afetados geralmente favorecendo uma complexação em relação a outra. Por este motivo os sistemas estudados experimentalmente por Knochenmuss *et al.* foram considerados pela sua simplicidade, assimetria eletrônica e mais do que um campo de coordenação possível, utilizando 1-naftol, gases nobres e nitrogênio molecular, os sistemas e geometrias são mostradas e etiquetadas conforme a figura 1.

Dessa forma, utilizando da simplicidade dos sistemas, muitas informações com alto nível de precisão podem ser obtidas, como a natureza física das suas interações. Que podem ser utilizadas como base para o desenvolvimento de novas drogas no futuro.

2. Revisão da Literatura

2.1 - Forças Intermoleculares

Forças intermoleculares são as responsáveis por manter moléculas unidas apesar dos movimentos realizados pelos átomos e pelas próprias moléculas. Evidências de que forças intermoleculares existem e ajudam a manter a matéria coesa são os estados da matéria, que jamais poderia ser condensada sem a atuação de forças intermoleculares atrativas.¹

A curiosidade de químicos para poder compreender melhor como moléculas interagem umas com as outras começou no final do século XVIII e início do século XIX, onde a comunidade científica buscava entender melhor como acontecia o processo de mudança de líquidos para vapores e também como líquidos possuíam capilaridade tentando identificar como fluíam em espaços restritos.²

Os experimentos de Caniard de la Tour em 1822, no qual ele transformou líquidos em vapores e de Regnault entre 1840 e 1870 sobre os desvios das leis de Boyle e Charles motivaram Johannes Diderik van der Waals a realizar uma série de derivações sobre as equações de estado gerando sua tese "Sobre a continuidade do estado líquido e gasoso.

Os esforços de van der Waals acabaram gerando uma equação que consegue prever as propriedades dos gases e líquidos em baixas temperaturas e altas pressões com maior exatidão para a época, entretanto, sofrendo para modelar as transições de fase, gerando a seguinte equação.²

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1)$$

Na qual P é a pressão, V o volume, n número de mols, R constante universal dos gases perfeitos, a e b são constantes empíricas que variam para cada tipo de gás. O trabalho possui três vertentes, (i) teoria cinética dos gases, (ii) interpretação molecular da capilaridade e (iii) a tentativa de descrever equações que poderiam prever os desvios de idealidade dos gases. Sendo uma novidade científica para a época a suposição de que matéria era composta por átomos e moléculas para fazer as derivações da equação de van der Waals.²

Entretanto, apesar de adotar uma abordagem que assume a existência de moléculas, ainda é uma solução puramente mecânica, ou seja, nenhuma hipótese quântica é levada em consideração no trabalho original, efeitos quânticos seriam introduzidos anos depois.² Outro problema crítico com a equação de van der Waals para descrever sistemas são em situações onde pressão e temperatura variam, pois os valores de a e b variam também com a temperatura.²

Na década de 1930, o mundo já havia sido impactado por vários avanços a partir

da utilização de mecânica ondulatória para descrever fenômenos eletrônicos. Assim nascendo a mecânica quântica, que foi utilizada para interpretar as ideias de van der Waals, através do trabalho de Fritz Wolfgang London,³ que tornou evidente o papel das forças moleculares (intermoleculares) em vários fenômenos como o desvio do comportamento ideal de gases; os fenômenos de capilaridade e de adsorção; os calores de sublimação de sólidos cristalinos; alargamento de linhas espectrais, dentre outros.

Para realizar o seu trabalho, London faz uma análise de modelos anteriores, chegando a conclusão que eles não conseguem simular certos efeitos óbvios que ocorrem tanto em sólidos quanto líquidos, ao introduzir mais de um dipolo na interação os cálculos parecem começar a descrever que a maior contribuição seria repulsiva. London cita os dois termos que eram normalmente utilizados para a interação entre duas moléculas, o efeito de orientação de Keesom e o de indução de Debye, quando utilizados como únicos componentes formadores da interação sofrem do problema citado acima.³

Como proposta para resolver tais problemas de interação entre multipolos, London disserta sobre um novo tipo de efeito, as interações de dispersão, que são uma expansão utilizando os conceitos de energia vibracional no ponto zero, como a grandeza utiliza as vibrações das ligações para corrigir a energia total da molécula, é gerado uma distribuição estatística da posição dos átomos na molécula e frequências vibracionais permitidas, observando uma constante modificação do dipolo da molécula, considerando todos os estados vibracionais permitidos.³

Entretanto, o trabalho de London atingiu outra profundidade após realizar duas operações na sua ideia, a primeira foi a aplicação das somas de Boltzmann para expandir o termo de médio de interação, $\bar{U}$, considerando a natureza dinâmica dos dipolos, reproduzindo todos os termos dos termos estáticos em conjunto com os termos dispersivos, na forma.³

$$\bar{U} = U_{rr} + U_{rl} + U_{lr} + U_{ll} \quad (2)$$

A ideia é que uma molécula cria um campo alternante ao seu redor, de maneira que essa variação ocorre conforme os modos vibracionais permitidos na energia de ponto zero. Outra característica interessante da teoria de London é a aditividade elementar, como estes sistemas são muito complexos de serem calculados de uma vez, além desse fator, o cálculo pode ser expandido facilmente quando são adicionadas mais moléculas na interação. Na forma expandida.

$$\bar{U} = -\frac{1}{R^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_I^2 \mu_{II}^2}{kT} + \mu_I^2 \alpha_{II} + \mu_{II}^2 \alpha_I + \frac{3h}{2} \alpha_I \alpha_{II} \frac{\nu_I \nu_{II}}{\nu_I + \nu_{II}} \right) \quad (3)$$

Os termos são, termo de orientação de Keesom (U_{rr}), onde μ_I é o dipolo da mo-

lécua 1 e 2 respectivamente, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Os termos de indução de Debye (U_{rl} e U_{rl}), onde α é a polarizabilidade da espécie 1 e 2 respectivamente. E o termo de dispersão de London para dipolos (U_{ll}), onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da espécie 1 e 2 respectivamente. Dessa forma decompondo a energia de interação entre moléculas de forma aditiva e dinâmica.³

A segunda camada de profundidade das ideias de London é que a equação pode ser aplicada para qualquer forma de multipolo gerado pelas moléculas, sendo os termos mais conhecidos possuem termos de distância na ordem de R^8 para quadrupolos e R^{10} para octopolos. Alguns fenômenos podem ter grande impacto a partir dos quadrupolos, entretanto, octapolos e ordens maiores geralmente são descartados na teoria de London.³

2.2 - Métodos Pós Hartee-Fock

Em 1926 Erwin Schrödinger publicou sua famosa equação 4, sua capacidade de explicação sobre sistema quânticos era realmente impressionante, um grande gargalo entretanto é o fato de que a equação não possui solução analítica para sistemas atômicos ou moleculares com 2 ou mais elétrons, dessa maneira, sendo necessária a utilização de métodos numéricos para se obter os autovetores, Ψ , e os respectivos autovalores, E , ou seja, as funções de onda dos estados eletrônicos e suas respectivas energias, quando se tratar de sistemas multieletrônicos atômicos ou moleculares. Na equação 4, $\hat{H}$ representa o operador hamiltoniano eletrônico, o qual é composto pelos operadores de energia cinética eletrônica, $\hat{T}$, e o operador de energia potencial $\hat{V}$, o qual é composto pelos potenciais de atração elétron-núcleo, e de repulsão inter-eletrônica, respectivamente.

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \\ \hat{V} &= \sum_i V(r_i) + \sum_{i \neq j} V(r_{ij})\end{aligned}\tag{4}$$

Para resolver esse problema, em 1927 Douglas Rayner Hartree formulou um método⁴ para calcular distribuições de carga nas moléculas como uma soma da contribuição dos elétrons próximos do núcleo atômico, após falhar em tentar encontrar um método que utilizasse a teoria do orbital molecular, Hartree propõe um novo método de aproximação constante, o método do campo auto consistente, SCF.

A ideia é considerar os campos de força médio nos elétrons, mapear as magnitudes

no campo, resolver a equação de Schrödinger com as novas posições atômicas e então comparar se o campo inicial é similar ao campo final, se ambos possuírem as mesmas magnitudes então são o mesmo campo, por consequência, o campo é auto-consistente.⁴

Através dos seus cálculos, Hartree demonstrou como é possível descrever o comportamento dos orbitais atômicos do cátion de rubídio a partir do modelo, sendo a escolha feita pelo motivo de que o decaimento dos orbitais 2s do elemento se confundem com outros orbitais do mesmo tipo só que de maior energia. Sendo que o espectro de raio-X previsto pelo modelo para o cátion apresentou uma boa previsão do que foi visto experimentalmente.⁴

Entretanto, em 1930 Vladimir Aleksandrovich Fock e John Clarke Slater, de forma independente,⁵⁻⁷ chegaram a mesma conclusão, de que havia um erro no método Hartree, devido ao fato de que Hartree havia utilizado uma antiga formulação do princípio de exclusão de Pauli, os resultados se tornavam ligeiramente imprecisos devido a consideração de que os esféricos harmônicos eram simétricos em todas as direções.

Com os trabalhos de Fock,^{5,6} foi possível aplicar ao método de Hartree o princípio de antissimetria através do uso dos determinantes de Slater para poder satisfazer a condição da solução exata da equação de Schrödinger, sendo o determinante um bom *ansatz*, preparação inicial, para o princípio variacional, segundo pilar da solução derivada do método de Hartree.

A partir do método de Hartree-Fock é possível criar o algoritmo de Hartree-Fock,⁸ que é uma série de passos para obter soluções numéricas aproximadas para sistemas multieletrônicos. Há várias maneiras de implementar, entretanto, todas envolvem as mesmas ideias iniciais do método. A ideia geral do Algoritmo é encontrada na figura 1.

O algoritmo começa com uma geometria inicial que pode gerar os dados iniciais (I). Em (II) os primeiros cálculos são iniciados utilizando as integrais de sobreposição, o hamiltoniano da aproximação adiabática de Born-Oppenheimer e as integrais de interação eletrônica. Esta etapa é derivada diretamente do formalismo pois Hartree utiliza das equações seculares da aproximação para derivar o seu próprio.⁸⁻¹⁰

Em (III), existe a ortogonalização das matrizes de sobreposição, esta etapa é importante pois como as matrizes geradas inicialmente não são adequadas ao problema de autovalor tradicional, portanto, ocorre a diagonalização e ortogonalização das matrizes de sobreposição, sendo possível a solução das equações de Hartree-Fock em (IV).⁸⁻¹⁰

Em (IV) é possível ver todos os passos do método, sendo a aplicação do operador de Fock, F para gerar a versão extrapolada da matriz para então calcular a matriz

Algoritmo de Hartree - Fock

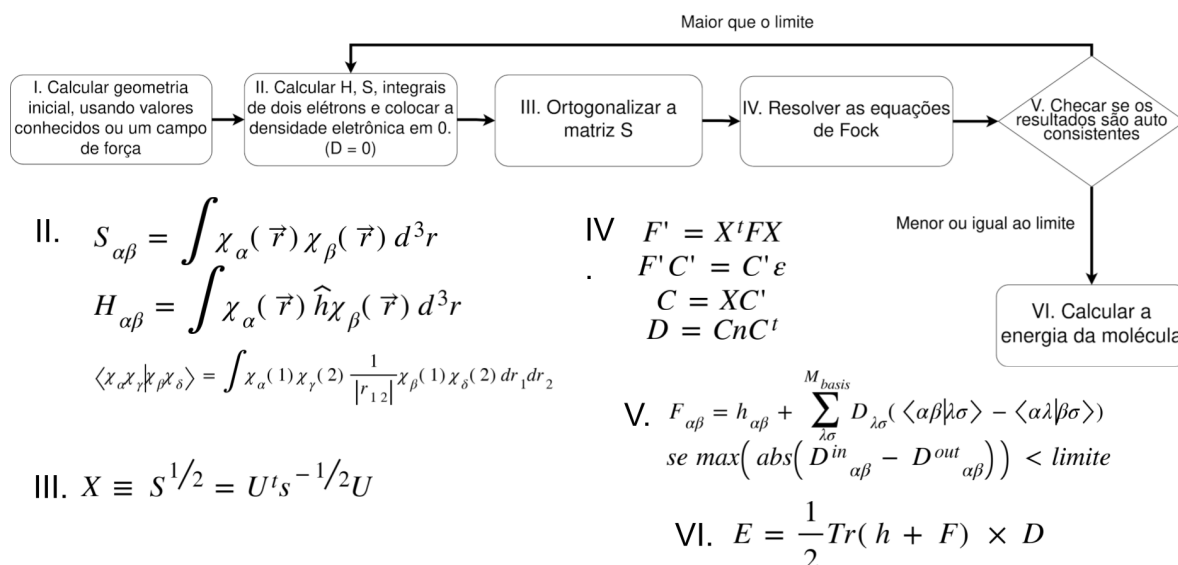


Figura 1: Diagrama de fluxo do algoritmo de Hartree-Fock. (II) S são as integrais de sobreposição, χ são os orbitais atômicos, α e β são os átomos, H é o hamiltoniano de energia de Born-Oppenheimer e abaixo as integrais de repulsão intereletrônica. (III) X é a matriz diagonalizada e ortogonalizada e U é a matriz unitária. (IV) F' é o operador de Fock expandido, C' é a matriz de coeficientes expandida, D é a matriz de densidade, n é a ocupação do orbital, 0 não ocupado e 1 ocupado, ϵ é a energia orbital. (VI) E é a energia total da molécula.

de densidade que é utilizada como parâmetro de checagem para o cálculo da nova estrutura em (V).⁸⁻¹⁰

Todas estas grandezas são utilizadas para calcular a energia total de Hartree-Fock em (VI), levando em conta todas as contribuições eletrônicas para a energia molecular, o algoritmo consegue calcular até aproximadamente 99% da energia total, o resto da energia é parte da correlação eletrônica existente entre os elétrons da espécie calculada, entretanto, muita química ocorre por consequência dessas contribuições.⁸⁻¹⁰

A energia de correlação pode ser definida como.⁸

$$E_{corr} = \delta_0 - E_0 \quad (5)$$

Onde δ_0 é a energia exata da molécula e E_0 é a energia calculada variacionalmente pelo método de Hartree-Fock. Essa relação é real pois a energia de Hartree-Fock é sempre um limite superior em relação a energia exata, justamente por ignorar os fatores de correlação.⁹

Três metodologias para lidar com a diferença de energia e calcular a correlação eletrônica se destacaram a longo dos anos, o método perturbativo de Møller-Plesset, MPn , interação de configurações, CI e clusters acoplados CC , sendo o método que

mais se destaca computacionalmente em termos de performance é o de clusters acoplados.⁸⁻¹⁰

A teoria dos clusters acoplados foi desenvolvida na década de 50 por Fritz Coester e Hermann Kümmell¹¹ para resolver problemas de física nuclear, a primeira aplicação para sistemas complexos veio em 1966 pelas mãos de Jiří Čížek,¹² onde ele implementou o método para recuperar a energia de correlação eletrônica.

A ideia da metodologia consiste em criar uma nova *ansatz*, populando as matrizes de Slater com orbitais virtuais, chamados de estados excitados, dessa forma criando uma perturbação nos elétrons e quantificando a energia de correlação. Na seguinte forma.⁸⁻¹⁰

$$\Psi_{CC} = e^T \Psi_{HF} \quad (6)$$

Onde o termo exponencial da equação pode assumir a forma de uma expansão de Taylor para corrigir os termos de interação entre os grupos, levando em conta a energia de correlação eletrônica. A forma completa da equação.⁸⁻¹⁰

$$\Psi_{CC} = \left(1 + T^2 + \frac{T_2^2}{2!} + \frac{T_3^3}{3!} + \dots \right) \Psi_{HF} \quad (7)$$

Sendo os subscritos os tipos de excitações descritas pelo termo, T_2 define as excitações duplas, T_3 triplas e assim por diante. Entretanto, quanto maior a ordem de excitação menor é a sua relevância para o valor da energia, então é necessário realizar um truncamento no número de excitações calculadas, levando em conta apenas as excitações mais significantes em ordem de grandeza em relação a energia absoluta.⁸⁻¹⁰

Dos métodos criados o mais utilizado é o CCSD(T),¹³ onde os termos de excitações triplas são substituídas por expansões perturbativas iguais a teoria de Møller-Plesset, sendo uma correção muito melhor para a energia de correlação e considerado o nível de teoria padrão ouro pela academia em termos de performance e custo, apesar de ainda muito custoso computacionalmente, algumas tentativas de torná-lo menos foram bem sucedidas como a metodologia de domínio local de pares de orbitais naturais (DLPNO) que o torna mais escalável.⁹

2.3 - Teoria das forças intermoleculares: técnicas de decomposição

Dando sequência aos trabalhos de London em 1932,³ o desenvolvimento da teoria de forças intermoleculares seguiu com a implementação de mais ideias que poderiam facilitar o processo de quantificação e tipificação desses forças, duas maneiras que

podem ser realizadas é utilizando métodos perturbativos e decomposição de energia.¹⁴

O método atual que mais remonta as ideias criadas na década de 30 é o método perturbativo de simetria adaptada, *SAPT*, proposta em 1994,¹⁵ tendo inclusive como resultado as mesmas interações denotadas pela sua predecessora. Sendo possível aplicação para metodologias como os métodos pós Hartree-Fock.

Para os grupos acoplados, a energia de interação pode ser descrita como.¹⁶

$$E_{int} = F_A + F_B + V + W_A + W_B \quad (8)$$

Onde F são os operadores de Fock dos monômeros, que neste contexto, monômeros são as moléculas que formam o sistema interagindo não covalentemente, V é a interação de potencial eletrostático entre os monômeros e W é o potencial de cada monômero no complexo onde ambas fazem interação. Dessa maneira a energia pode ser descrita como uma série de perturbações.¹⁶

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (E_{pol}^{(nkl)} + E_{exch.}^{(nkl)}) \quad (9)$$

Sendo n a ordem de V , k e l a ordem de W_A e W_B respectivamente. Sendo E_{pol} a expansão de polarização e $E_{exch.}$ os termos repulsivos originados da antissimetria entre os elétrons de cada um dos monomêros. Sendo um dos truncamentos muito utilizados nesse método o de ordem zero, da forma.¹⁶

$$E_{SAPT0} = E_{HF} + E_{disp}^{(20)} + E_{exch.-disp'}^{(20)} \quad (10)$$

Como o truncamento de ordem zero possui um termo exclusivo de dispersão, o que é muito útil para descrever interações com moléculas que possuem sistema π interagindo com outras espécies químicas.¹⁶ Apesar de muito descritivo, o algoritmo para obter os resultados é muito custoso computacionalmente, portanto ainda é um método restritivo.¹⁷

Para resolver este problema, outras propostas de decomposição de energia foram feitas, uma das mais proeminentes é o ETS-NOCV,¹⁸ orbitais naturais de valência química e estados excitados de transição, a junção de ambas as teorias em 2009 foi uma solução mais compacta para o problema.

O formalismo começa com as moléculas separadas infinitamente e se aproximando, transicionando para a geometria e estado eletrônico de interação onde ambas interagem, como na figura 3, onde no lado esquerdo são as espécies químicas separadas, no centro a iminência de interação, onde ocorre a preparação eletrônico, e na direita a interação formada, escrevendo a energia de interação na forma.¹⁸

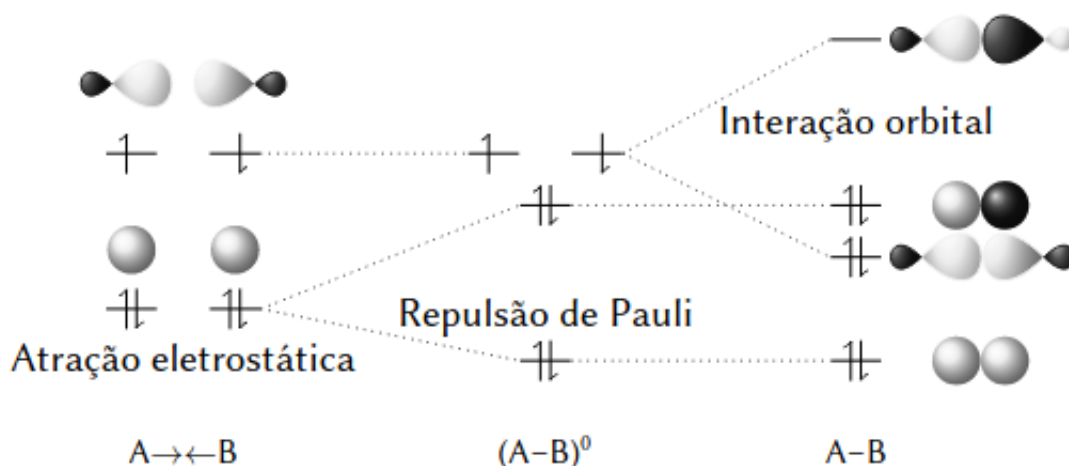


Figura 2: Representação esquemática da aproximação dos monômeros segundo o esquema ETS-NOCV. Imagem reprodução.¹⁹

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (11)$$

Decompondo a energia de interação em termos com significância física, obtendo.¹⁸

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{prep} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} \quad (12)$$

Sendo ΔE_{prep} a energia de distorção das estruturas e de seus estados eletrônicos para preparar o fragmento interagente para interação, ΔE_{elstat} , interação eletrostática entre os fragmentos, ΔE_{Pauli} é a energia de deformação da nuvem eletrônica baseada no princípio de antissimetria e ΔE_{orb} é a energia de interação entre os orbitais ocupados e virtuais dos fragmentos interagentes.¹⁸

O último termo é onde a teoria de orbitais naturais de valência química, pois os orbitais são escritos na forma densidades eletrônicas e a variação de energia é calculada a partir da deformação das densidades.¹⁸ Um dos pontos fraco entretanto do formalismo é que os orbitais acabam deslocalizados ao redor da molécula, prejudicando a intuição química.²⁰

Para resolver o problema de localização para determinar as energias de interação entre espécies químicas, em 2018 é proposto uma teoria de decomposição de energia local.²¹ Baseado em metodologias pós Hartree-Fock, o método se aproveita da decomposição das energia de correlação para descrever o dinamismo das nuvens eletrônicas, na seguinte forma.²²

$$\begin{aligned} \Delta E = & \Delta E_{geo-prep} + \Delta E_{el-prep}^{ref} + \Delta E_{elstat}^{ref} \\ & + \Delta E_{exch.}^{ref} + \Delta E_{disp}^{C-CCSD} + \Delta E_{nodisp}^{C-CCSD} + \Delta E_{int}^{C-(T)} \end{aligned} \quad (13)$$

Sendo o termo $\Delta E_{geo-prep}$ equivalente a energia de preparação geométrica, todos

os sobre escritos *ref.* são valores derivados das energias calculadas pelo método de Hartree-Fock, aqui um novo termo aparece que é o termo de preparação eletrônica, similar aos termos de Pauli.²³ Os termos com o sobrescrito *C* são derivados das energias de correlação, sendo estes os termos correspondentes aos vários tipos diferentes de excitação eletrônica que um elétron pode sofrer ao interagir com outra molécula, sendo excitações inter e intramoleculares.^{22,23}

Tendo os valores de energia de interação derivados das energias de correlação e da dinâmica de correlação é possível calcular a localidade de tais orbitais moleculares, sendo possível traduzir os processos de interações moleculares para a intuição humana com mais facilidade.²³

3. Objetivos

3.1 - Objetivos Gerais

Analisar a natureza física das interações entre naftol e gases nobre, bem como entre naftol e N_2 , quantificar e qualificar **(1)**1-naftol e Ne, **(2)**1-naftol e Ar, **(3)**1-naftol e Kr, **(4)**1-naftol e Xe, **(5)**1-naftol e N_2 isômero 1, **(6)**1-naftol e N_2 isômero 2, com a decomposição local de energia e realizar a análise topológica dos sistemas e suas ligações, determinando suas magnitudes e estabilidades topológicas.

3.2 - Objetivos Específicos

1. Determinar a natureza física da interação, a partir dos termos da decomposição local de energia.
2. Avaliar o papel da correlação eletrônica nas interações, qual tipo de efeito derivado é mais estabilizante.
3. Determinar a topologia dos sistemas e suas propriedades, descrevendo como a ligação ocorre no espaço e como altera as densidades eletrônicas.

4. Métodos Computacionais

4.1 - Geometrias e frequências vibracionais

As estruturas de todas as espécies químicas, naftol, nitrogênio gasoso e energias dos gases nobres neônio, argônio, kriptônio e xenônio, bem como todos os complexos contendo naftol foram calculadas utilizando teoria da densidade funcional, B97-D3^{24,25} sendo a correção da dispersão do tipo D3 embutida no funcional e a sua escolha feita a partir da capacidade de descrição das ligações que o átomo de neônio pode fazer.²⁶ O conjunto de base utilizado foi def2-TZVPP²⁷ sendo um triplo ζ com equações mais polarizáveis e são utilizadas para facilitar o tratamento de energias de correlação. O programa utilizado para obtenção das geometrias foi o Gaussian 16, conforme o artigo²⁸ onde os experimentos para determinação das energias de dissociação no estado de ponto zero.

As energias de correlação foram calculadas utilizando o nível de teoria de CCSD(T), com aproximação local dos domínios de pares de orbitais naturais²⁹⁻³⁴ utilizando as aproximações de identidade das matrizes coulômbicas utilizando as integrais esféricas de COSX,³⁵ que ao invés de resolver as integrais de maneira numérica às resolve de forma analítica. O esquema de decomposição de energias foi o de decomposição local de energias utilizando as energias de correlação, LED-DLPNO, todos os métodos implementados no programa ORCA 5.0.1,³⁶ utilizando as opções "TIGHTSCF" e "TIGHTPNO" para obter cálculos mais exatos sobre as interações eletrônicas.

4.2 - Decomposição Local de Energia

A metodologia de decomposição local de energia, LED, criada por Bistoni et al. foi utilizada para o estudo da natureza física das interações dos sistemas. Utilizando da capacidade da metodologia de DLPNO-CCSD(T) para obter energias exatas de correlação e localizando as interações das moléculas. A teoria começa dividindo a energia de ligação entre os fragmentos em preparação geométrica e interação na forma.^{37,38}

$$\Delta E = E_{geo-prep} + E_{int} \quad (14)$$

A partir desta equação é possível dividir a energia de interação nas partes que compõe a energia de interação, podendo ser reescrita na seguinte forma.^{37,38}

$$\Delta E = E_{geo-prep} + \Delta E_{int}^{HF} + \Delta E_{int}^C \quad (15)$$

A divisão da energia de interação se dá pela contribuição de Hartree-Fock (HF) e correlação (C), que são calculadas a partir da metodologia de CCSD(T). A interação

pode ser dividida posteriormente nas contribuições de cada um dos fragmentos, esta divisão é elucidada de maneira completa no Apêndice A deste trabalho. A decomposição final de energia pode ser feita na forma.^{37,38}

$$\begin{aligned} \Delta E = & \Delta E_{el-prep}^{HF} + E_{exch}^{HF} + E_{elstat}^{HF} + E_{DISP}^C + E_{non-DISP}^C \\ & + E_{C-(T)} + \Delta E_{geo-prep} \end{aligned} \quad (16)$$

Os termos são derivados das contribuições de Hartree-Fock, $\Delta E_{el-prep}$, E_{exch} , E_{elstat} , correlação, E_C^{DISP} , $E_C^{non-DISP}$, $E_{C-(T)}$ e geométrica, $\Delta E_{geo-prep}$.^{37,38}

Sendo o primeiro termo, a preparação da nuvem eletrônica para a interação, o segundo a energia de troca, o terceiro a interação eletrostática, o quarto as energias de dispersão, o quinto a preparação das correlações juntamente com as trocas de carga e o sexto a contribuição das excitações triplas.^{37,38}

4.3 - Análise topológica

A teoria quântica dos átomos em moléculas é uma análise topológica da densidade eletrônica ($\rho(r)$), que é uma função tridimensional analisada em termos de máximos, mínimos e pontos de sela. Os átomos são os máximos locais da função, agindo de forma a atrair carga ao seu redor.³⁹⁻⁴¹

O efeito atrator dos átomos nas moléculas causa uma série de efeitos que encontram-se detalhados no apêndice b, entretanto os dois principais efeitos causados são o laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2 \rho(r)$), que depende diretamente das posições atômicas para ter uma direção e os pontos críticos, onde o gradiente é igual a zero, o equilíbrio da atração com um caminho de ligação é o que define uma ligação química utilizando esta teoria.³⁹⁻⁴¹

As densidades foram calculadas a partir das funções de onda no nível de teoria B97-D3^{24,25} com conjuntos de base def2-TZVPP²⁷ com o programa Multiwfn 3.8.⁴²

5 Resultados e Discussão

5.1 Geometrias moleculares

A figura 3 mostra todas as geometrias obtidas para os sistemas de 1 a 6.

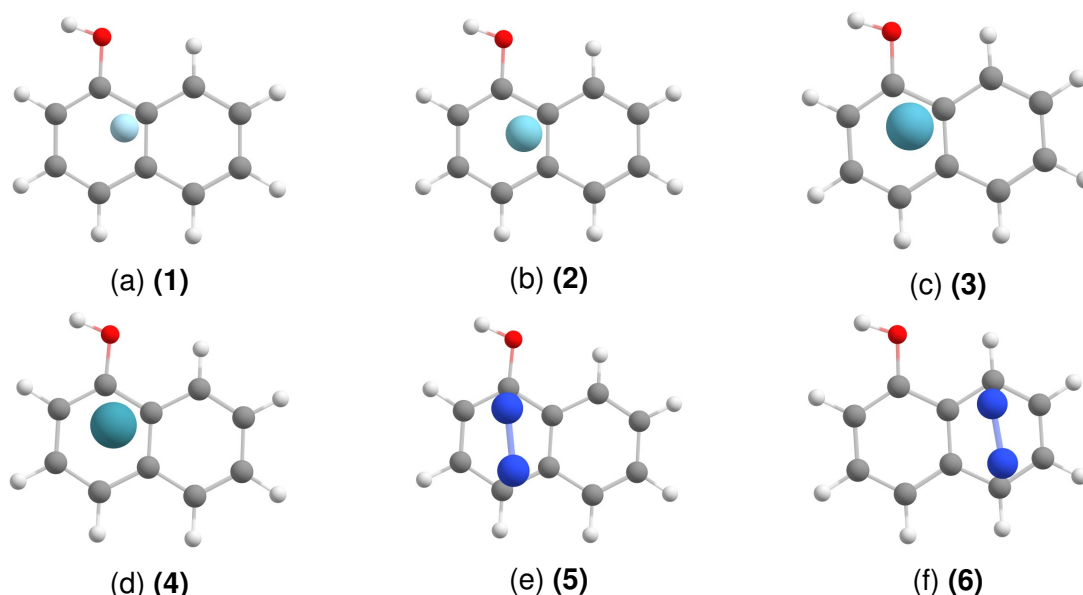


Figura 3: Estruturas dos sistemas interagentes naftol $\leftrightarrow$ Ne (1), Ar (2), Kr (3), Xe (4), N_2 isômero 1 (5) e N_2 isômero 2 (6) estudadas neste trabalho.

Os parâmetros geométricos dos sistemas interagentes entre o 1-naftol e os gases selecionados são apresentados tabela 1. Os parâmetros apresentados, que envolvem os átomos mais próximos do sítio de interação revelam que não há mudanças significativas na estrutura geométrica do 1-naftol com as interações com os gases estudados. Apenas variações discretas dos comprimentos de ligação, oriundas da reorganização eletrônica, foram observadas.

É importante ressaltar também que a região da molécula onde a interação acontece é bastante restrita para uma reorganização geométrica uma vez que se encontra na junção dos anéis e no meio do sistema aromático da molécula. Mesmo assim é possível notar que as distorções ocorrem no sentido de alongar as ligações químicas, apontando que densidade eletrônica está sendo retirada e a ligação está sendo desestabilizada.

Mesmo no caso em que a interação ocorre junto ao anel que não possui a hidroxila, o nitrogênio molecular ainda não interfere tão diretamente nos comprimentos de

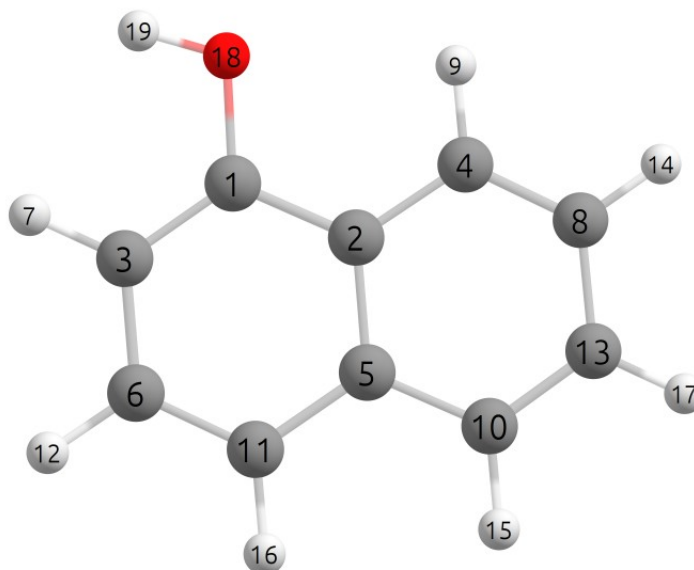


Figura 4: Numeração dos átomos de 1-naftol.

Tabela 1: Distância de ligação dos átomos onde ocorre a interação (Å)

Ligação	1-naftol	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
C2-C5	1,436	1,438	1,435	1,437	1,437	1,437	1,437
C1-C2	1,427	1,429	1,428	1,428	1,428	1,429	1,429
C2-C4	1,417	1,419	1,419	1,419	1,419	1,419	1,419
C5-C11	1,419	1,421	1,421	1,421	1,421	1,421	1,419
C5-C10	1,419	1,421	1,421	1,421	1,421	1,421	1,419

ligação no sistema 6. Bem como o comprimento de ligação no N_2 também não sofre alteração quando está interagindo com qualquer um dos anéis.

Também é possível analisar a distância dos gases para os átomos que estão presentes no 1-naftol, disponível na tabela 2, estas distâncias mostram uma tendência de aumento para os gases nobres, sendo que a proximidade é maior com o carbono 2, o qual é mais próximo da hidroxila presente na molécula.

Observa-se, além da maior proximidade, uma inclinação da molécula de nitrogênio em relação ao plano do naftol, uma vez que C1-N1 é menor do que C11-N2 e C10-N2 é menor do que C4-N1, em diferentes campos de complexação no 1-naftol.

Uma explicação para que as distâncias de interação variem dessa maneira é o raio de van der Waals dos gases interagentes, a tabela 3 mostra os valores de raio para os gases presentes nos sistemas. É possível notar a variação das distâncias de interação conforme os raios da tabela.

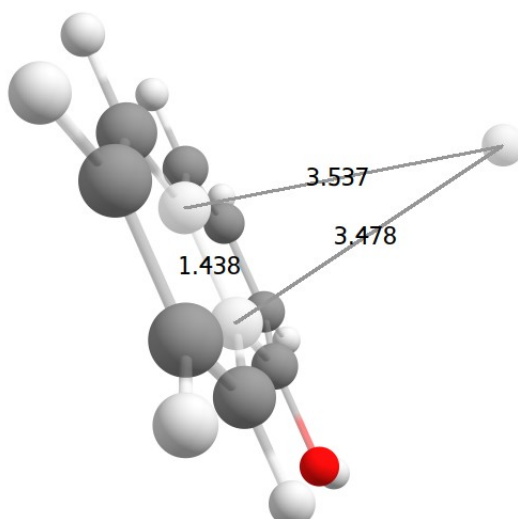


Figura 5: Distância (Å) dos átomos do 1-naftol com o Ne, utilizando sistema contendo neônio como exemplo.

Tabela 2: Distância de interação dos átomos do 1-naftol e o respectivo gás (Å)

Ligação	Distância
C2-Ne	3,478
C5-Ne	3,537
C2-Ar	3,587
C5-Ar	3,623
C2-Kr	3,648
C5-Kr	3,689
C2-Xe	3,774
C5-Xe	3,821
C1-N1	3,375
C11-N2	3,436
C4-N1	3,465
C10-N2	3,443

Tabela 3: Raio de van der Waals dos gases presentes nos sistemas estudados (Å)

Gás	Raio de van der Waals ^{43,44}
Ne	1,58
Ar	1,94
Kr	2,07
Xe	2,28
N_2	1,70

5.2 Decomposição Local de Energia

Os resultados quantitativos obtidos dos cálculos de decomposição local de energia foram organizados nas tabelas 4, 5, 6, 7 e 8. Na tabela 4 estão as energias de dissociação (ΔE), preparação geométrica ($E_{geo-prep}$) e interação (E_{int}).

Tabela 4: Decomposição da energia de dissociação em interação e preparação geométrica dos sistemas (kcal/mol)

Sistema	ΔE Exp. ²⁸	ΔE	$E_{geo-prep}$	E_{int}
(1) Ne	-0,8	-0,41	1,76	-2,17
(2) Ar	-1,35	-1,16	6,48	-7,64
(3) Kr	-1,75	-1,35	10,24	-11,59
(4) Xe	-2,58	-1,99	11,44	-13,42
(5) N_2 isômero 1	-1,6	-1,28	11,27	-12,55
(6) N_2 isômero 2	-1,58	-1,22	10,32	-11,54

A tabela 4 mostra que as energias de dissociação são atrativas, como esperado pelos valores calculados experimentalmente,²⁸ onde o erro absoluto médio é de 0,36, entretanto o desvio padrão do erro é baixo de 0,13, indicando uniformidade nos resultados e, apesar da diferença, o sistema pode ser modelado a partir das metodologias propostas.

A energia de preparação possui um caráter repulsivo, que é oriunda da modificações geométricas e eletrônicas sofridas pelos sistemas interagentes em relação à suas estruturas eletrônicas e geométricas quando isolados. Para os gases nobres, apenas variações da estrutura eletrônica são observadas. Essas distorções não necessárias para maximizar a interação entre as espécies.

Tal custo é contrabalanceado pelas energias de interação, mostrando que as energias totais de dissociação, descrevem um sistema ligado, mesmo que de forma tênue, com valores que variam entre -0.41 a -1.99 kcal/mol. Sendo uma ligação química média com o valor de 99 kcal/mol e uma interação de hidrogênio até 40 kcal/mol.

O aumento da energia de interação também é visto com a mesma tendência e pode ser decomposto conforme a tabela 6, onde é possível ver a contribuição dos elementos de Hartree-Fock (E_{int}^{HF} e correlação (E_{int}^C). É possível perceber o aumento gradual dos valores para as energias de Hartree-Fock, entretanto ainda não é possível ver qual é o efeito real que explica a forte estabilização de 5 e 6.

É possível perceber um aumento das energias de correlação, o termo abriga os termos de não dispersão, dispersão e interações triplas. Os maiores valores podem ser vistos para os sistemas 4, 5 e 6. Uma tendência que pode explicar o aumento da das interações atrativas é o aumento da polarizabilidade dos gases nobres como pode ser visto tabela 6, entretanto é necessário analisar os termos decompostos para entender os mecanismos que formam os sistemas 5 e 6.

A tabela 6 apresenta as componentes que constituem as contribuições de Hartree-Fock, E_{int}^{HF} , e de correlação, E_{int}^C , apresentadas na tabela 5. A partir dos termos de Hartree-Fock, $E_{el-prep}^{HF}$, E_{elstat}^{HF} , $E_{exch.}^{HF}$, é possível notar como as interações possuem um caráter eletroestático muito forte em relação ao componente de troca, isso é um indicativo de que as interações ocorrem muito mais devido ao fator dos dipolos mo-

Tabela 5: Polarizabilidade de dipolo dos gases presentes nos sistemas estudados

Gás	Polarizabilidade ^{45,46}
Ne	0,3956
Ar	1,6411
Kr	2,4844
Xe	4,044
N ₂	1,7403

Tabela 6: Decomposição da energia de interação entre as espécies químicas (kcal/mol)

Sistema	E_{int}	E_{int}^{HF}	E_{int}^C
(1) Ne	-2,22	-1,84	-0,39
(2) Ar	-7,64	-5,19	-2,45
(3) Kr	-11,59	-8,22	-3,37
(4) Xe	-13,42	-8,65	-4,78
(5) N ₂ isômero 1	-12,55	-8,53	-4,03
(6) N ₂ isômero 2	-11,54	-7,72	-3,82

mentâneos gerados pelos fragmentos ao invés de sobreposição dos orbitais.

Entretanto ao comparar sistemas onde a polarizabilidade do gás é similar de acordo com a tabela 5, como os sistemas 3, 5 e 6, é possível ver diferentes mecanismos de interação, ao analisar a tabela 7 o termo $E_{exch.}^{HF}$, é possível perceber que o N₂ possui maior sobreposição dos seus orbitais com o 1-naftol em relação ao Kr, tendo uma diferença de pelo menos 0,35 kcal/mol em relação ao sistema 3. Outra diferença é o termo de não dispersão, $E_{non-DISP}^C$ que possui a contribuição dos termos de transferência de carga, que pode ser visto no apêndice a, portanto uma maior troca deve estar ocorrendo nestes sistemas por possuir maior sobreposição orbital, como também é visto de diferente entre os sistemas 3, 5 e 6.

Do lado das energias de correlação é possível perceber que as energias de dispersão, E_{DISP}^C , este termo em geral é pelo menos 4 vezes maior do que os outros, sendo que ele segue a tendência de polarizabilidade possível ver na tabela 6.

Tabela 7: Decomposição da energia de interação dos sistemas nas suas naturezas físicas (kcal/mol)

Sistema	$E_{el-prep}^{HF}$	$E_{elstat.}^{HF}$	$E_{exch.}^{HF}$	$E_{non-DISP}^C$	E_{DISP}^C	$E_{C-(T)}$
(1) Ne	-2,30	-1,27	-0,32	-0,05	-0,49	-0,03
(2) Ar	-6,50	-4,05	-1,13	-0,35	-1,81	-0,29
(3) Kr	-9,91	-6,52	-1,70	-0,52	-2,46	-0,40
(4) Xe	-10,92	-6,27	-2,37	-0,80	-3,41	-0,57
(5) N ₂ isômero 1	-10,92	-6,26	-2,27	-0,70	-2,76	-0,58
(6) N ₂ isômero 2	-10,40	-5,66	-2,05	-0,61	-2,69	-0,54

O xenônio possui uma polarizabilidade na tabela 6 muito maior do que o nitrogênio

molecular, essa capacidade de moldar sua densidade eletrônica o torna muito mais propenso a realizar interações onde formações de dipolos momentâneos são benéficas para formar a ligação. Entretanto, o nitrogênio molecular possui orbitais de energia muito próximo aos carbonos dos anéis e uma polarizabilidade relativamente alta, próxima ao argônio, que sem a característica de proximidade energética entre os orbitais se detém a interação apenas eletroestática.

A relação entre os resultados observados e a polarizabilidade é mais facilmente observada graficamente, quando é feito o gráfico comparando os valores de energia de dissociação e polarizabilidade é possível perceber como a correlação é forte de acordo com a figura 6. Assumindo valores de 0,939 para os cálculos e 0,976 para os dados experimentais.

Relação entre polarizabilidade e BDEs

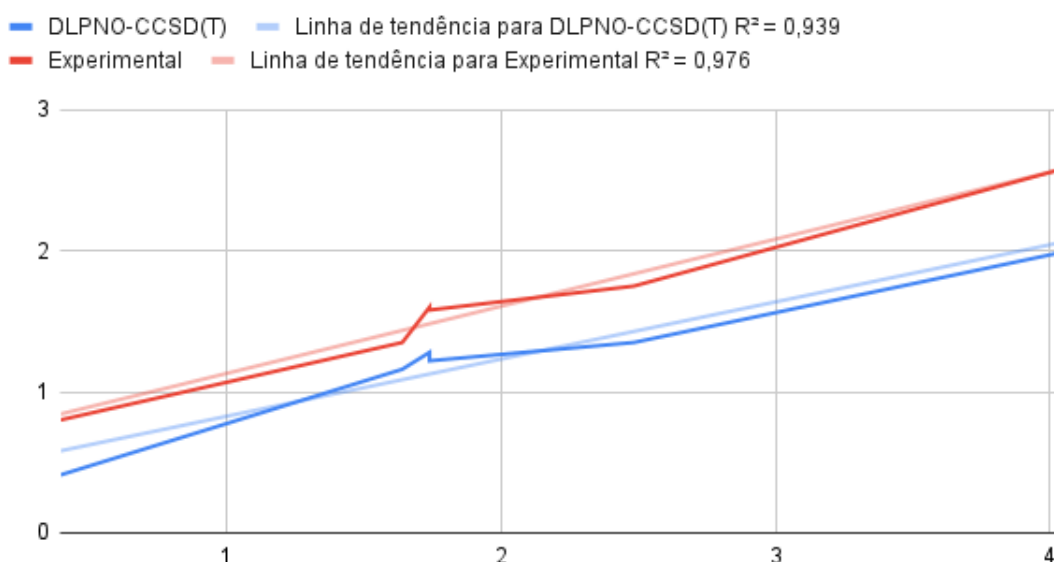


Figura 6: Gráfico da relação entre os valores de polarizabilidade da tabela 5 e as energias de dissociação experimental e calculada.

5.3 Análise topológica

A figura 6 apresenta o gráfico molecular para os sistemas 5, 6 e 1 respectivamente, no qual são apresentados os atratores nucleares, os pontos críticos de ligação e de anel, assim como as integrais de caminho de ligação que ligam cada os atratores nucleares, em laranja os pontos de críticos de ligação (BCP), pontos do espaço onde o fluxo de densidade eletrônica é zero, ou seja, a densidade é dividida originando

a ligação, e em amarelo os pontos críticos de anel (RCP), região onde define que existe um anel de densidade eletrônica ao seu redor, as estruturas de gases nobres possuem um sistema bastante simples onde é possível observar a localização de um ponto crítico de ligação e um caminho de ligação entre o gás e o naftol caracterizando uma ligação química segundo a teoria topológica e, nesse caso, uma interação não covalente.

Ao analisar os sistemas contendo nitrogênio, onde é possível perceber os pontos de ligação sobre os átomos de nitrogênio, mas também os pontos de anel laterais a interação química.

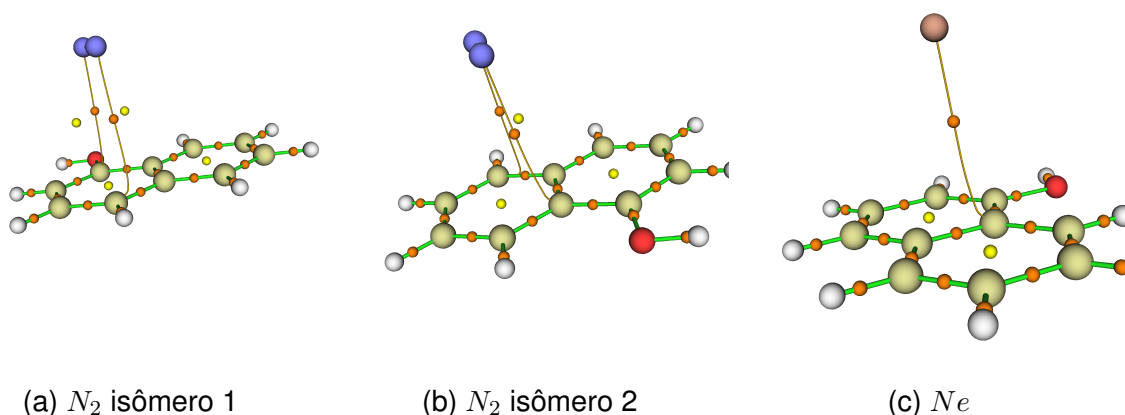


Figura 7: Localização dos pontos críticos nos sistemas estudados.

A tabela 7 possui os valores de densidade eletrônica (ρ), laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho$), elipticidade (ϵ), energia potencial (V) e energia cinética (K) no ponto crítico de ligação. Sendo, o laplaciano, a energia potencial e cinética os valores mais informativos.

As densidades positivas e o laplaciano positivo indicam a existência de uma interação majoritariamente eletroestática na região, que pode ser corroborada pela aplicação do operador de energia potencial e energia cinética, que mostra que no ponto existe um caráter mais potencial.

A figura 7 mostra os gráficos no espaço das linhas de contorno do gradiente de densidade eletrônica, é possível ver o ambiente eletrônico onde os pontos críticos de ligação se encontram, bem como uma representação visual do ambiente químico que ocorre a interação, baixos valores de densidade eletrônica encontrada na interface indica baixa sobreposição orbital e um caráter eletroestático forte para a interação.

Tabela 8: Propriedades da densidade eletrônica nos pontos críticos de ligação entre as espécies constituintes do sistema.

Sistema	ρ ($\text{\AA}^{-3}$)	$\nabla^2 \rho$ ($\text{\AA}^{-5}$)	ϵ	V (kcal/mol)	K (kcal/mol)
(1) Ne	0,0159	0,242	1,25969	-0,77	-0,40
(2) Ar	0,0279	0,375	1,849725	-1,19	-0,63
(3) Kr	0,0329	0,407	1,809886	-0,62	-0,62
(4) Xe	0,036	0,395	1,734907	-1,48	-0,54
(5.1) N_2 isômero 1	0,0287	0,389	2,528402	-1,18	-0,68
(5.2) N_2 isômero 1	0,0301	0,412	3,408469	-1,26	-0,71
(6.1) N_2 isômero 2	0,028	0,385	3,547204	-1,16	-0,67
(6.2) N_2 isômero 2	0,029	0,399	1,951063	-1,22	-0,69

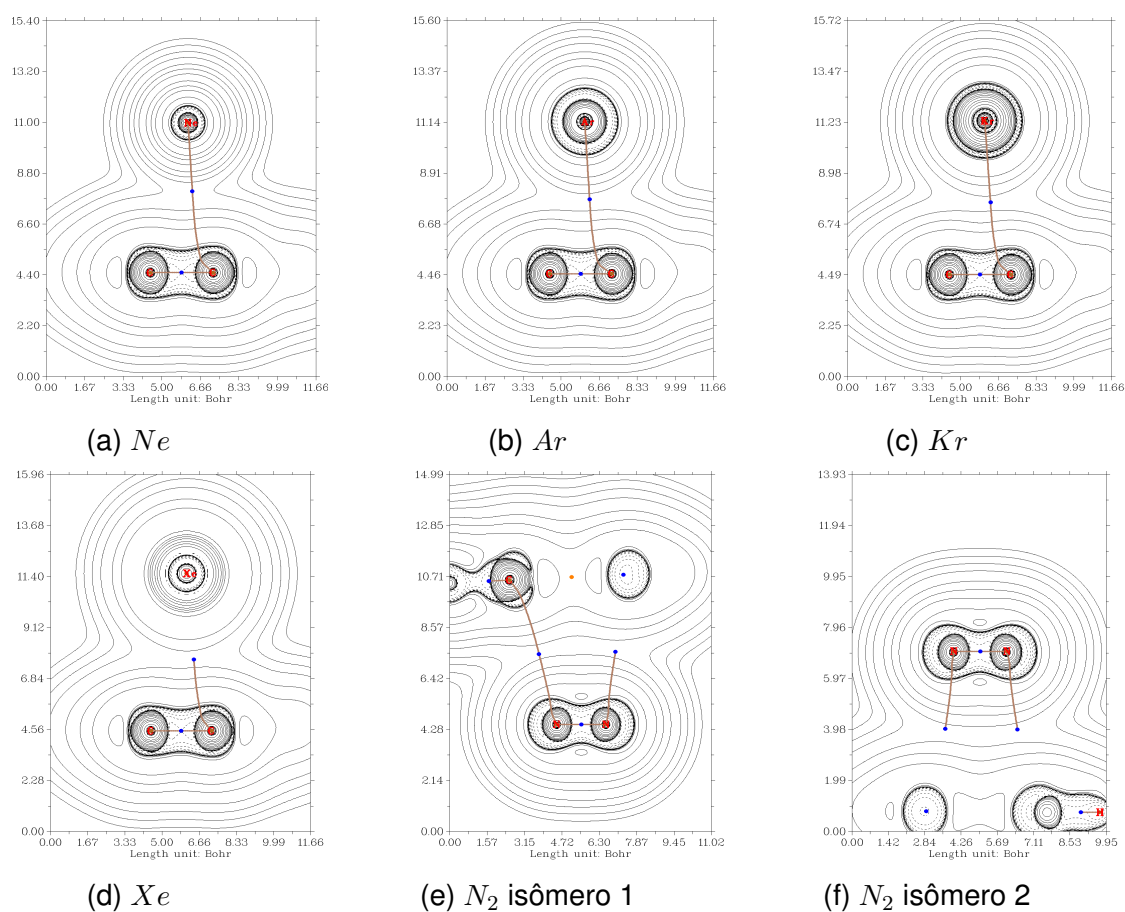


Figura 8: Mapas de relevo do laplaciano da densidade eletrônica e a localização dos pontos críticos de ligação no espaço.

6 Conclusões

O presente trabalho buscou fazer uma descrição apurada da natureza física das interações entre 1-naftol alguns gases nobres e nitrogênio molecular. É possível dizer que as interações são principalmente do tipo eletroestática pela formação de dipolos momentâneos entre os fragmentos interagentes uma vez que as interações eletroestáticas foram predominantes para as energias de Hartree-Fock e para as energias de correlação os efeitos de dispersão foram predominantes sobre os efeitos de transferência de carga.

A decomposição local de energia mostrou qual é a natureza das interações e outros efeitos como a maior sobreposição orbital entre o 1-naftol e a molécula de nitrogênio, uma vez que obteve-se um valor alto de interação, equiparável com o xenônio, entretanto com efeitos das integrais de troca e transferência de carga mais pronunciados do que em outros sistemas.

A partir da análise topológica foi possível visualizar com mais clareza a natureza dessas interações, o que tornou possível não somente analisar a natureza física da interação entre densidades e onde os pontos críticos de ligação, mas também quais são os átomos que estão de fato contribuindo para a interação e como ela se distribui no espaço.

7 Referências

- [1] Stone, A. *The Theory of Intermolecular Forces*, 2nd ed.; 2013.
- [2] van der Waals, J. D.; Rowlinson, J. S. *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*, 1st ed.; John S. Rowlinson: Mineola, NY, EUA, 2004.
- [3] London, F. *Transactions of the Faraday Society* **1937**, 33, 8 – 26.
- [4] Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, 24, 111–132, Publisher: Cambridge University Press.
- [5] Fock, V. *Zeitschrift für Physik* **1930**, 61, 126–148.
- [6] Fock, V. *Zeitschrift für Physik* **1930**, 62, 795–805.
- [7] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 35, 210–211, Publisher: American Physical Society.
- [8] Szabó, A. v.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*; Mineola (N.Y.) : Dover publications, 1996.
- [9] Cramer, C. J., 1961 *Essentials of computational chemistry : theories and models*; West Sussex, England ; New York : J. Wiley, [2002] ©2002, 2002.
- [10] Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*; 2017.
- [11] KÜMMEL, H. G. *Recent Progress in Many-Body Theories*; Series on Advances in Quantum Many-Body Theory Volume 6; WORLD SCIENTIFIC, 2002; Vol. Volume 6; pp 334–348.
- [12] Čížek, J. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, 45, 4256–4266, Publisher: American Institute of Physics.
- [13] Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chemical Physics Letters* **1989**, 157, 479–483.
- [14] de la Roza, A. O.; DiLabio, G. *Non-covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics: Theory and Applications*, 1st ed.; 2017.
- [15] Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K. *Chemical Reviews* **1994**, 94, 1887–1930, Publisher: American Chemical Society.
- [16] Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, 2, 304–326, Publisher: John Wiley & Sons, Ltd.
- [17] Al-Hamdani, Y. S.; Tkatchenko, A. *The Journal of chemical physics* **2019**, 150, 010901–010901, Publisher: AIP Publishing LLC.

- [18] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 962–975, Publisher: American Chemical Society.
- [19] Schneider, F. Desvendando a natureza física da interação entre óxidos de fosfinas secundárias e nanoclusters de prata. Ph.D. thesis, UFSC, Florianópolis, 2017.
- [20] Li, Z.; Li, H.; Suo, B.; Liu, W. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 2758–2767, Publisher: American Chemical Society.
- [21] Altun, A.; Neese, F.; Bistoni, G. *Beilstein journal of organic chemistry* **2018**, *14*, 919–929, Publisher: Beilstein-Institut.
- [22] Altun, A.; Saitow, M.; Neese, F.; Bistoni, G. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, *15*, 1616–1632, Publisher: American Chemical Society.
- [23] Altun, A.; Neese, F.; Bistoni, G. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, *15*, 215–228, Publisher: American Chemical Society.
- [24] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104, Publisher: American Institute of Physics.
- [25] Grimme, S. *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 211–228, Publisher: John Wiley & Sons, Ltd.
- [26] Goerigk, L.; Grimme, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 6670–6688, Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [27] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–3305, Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [28] Knochenmuss, R.; Sinha, R. K.; Leutwyler, S. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 134302, Publisher: American Institute of Physics.
- [29] Neese, F.; Hansen, A.; Wennmohs, F.; Grimme, S. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 641–648, Publisher: American Chemical Society.
- [30] Neese, F.; Hansen, A.; Liakos, D. G. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 064103, Publisher: American Institute of Physics.
- [31] Huntington, L. M. J.; Hansen, A.; Neese, F.; Nooijen, M. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 064101, Publisher: American Institute of Physics.
- [32] Riplinger, C.; Neese, F. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 034106, Publisher: American Institute of Physics.

- [33] Riplinger, C.; Sandhoefer, B.; Hansen, A.; Neese, F. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 134101, Publisher: American Institute of Physics.
- [34] Riplinger, C.; Pinski, P.; Becker, U.; Valeev, E. F.; Neese, F. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 024109, Publisher: American Institute of Physics.
- [35] Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. *Chemical Physics* **2009**, *356*, 98–109.
- [36] Neese, F. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73–78, Publisher: John Wiley & Sons, Ltd.
- [37] Schneider, W. B.; Bistoni, G.; Sparta, M.; Saitow, M.; Riplinger, C.; Auer, A. A.; Neese, F. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12*, 4778–4792, Publisher: American Chemical Society.
- [38] Bistoni, G. *WIREs Computational Molecular Science* **2020**, *10*, e1442, Publisher: John Wiley & Sons, Ltd.
- [39] Popelier, P. L. A. *The Chemical Bond*; John Wiley & Sons, Ltd, 2014; pp 271–308, Section: 8 _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527664696.ch8>.
- [40] Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp 1–34, Section: 1 _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527610709.ch1>.
- [41] Bader, R.; Bader, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; International series of monographs on chemistry; Clarendon Press, 1990.
- [42] Lu, T.; Chen, F. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 580–592, Publisher: John Wiley & Sons, Ltd.
- [43] Vogt, J.; Alvarez, S. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 9260–9266, Publisher: American Chemical Society.
- [44] Batsanov, S. S. *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 871–885.
- [45] Orcutt, R. H.; Cole, R. H. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *46*, 697–702, Publisher: American Institute of Physics.
- [46] Miller, T. M.; Bederson, B. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*; Bates, D., Bederson, B., Eds.; Academic Press, 1978; Vol. 13; pp 1–55.

I APÊNDICE

Apêndice A - Princípios da decomposição local de energia

Considerando a abordagem de uma supermolécula, a energia de dissociação entre as moléculas X e Y pode ser escrito na forma.

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{XY}^{XY}(XY) - [E_X^X(X) + E_Y^Y(Y)] \\ - [E_X^{XY}(XY) - E_X^{XY}(X) + E_Y^{XY}(XY) - E_Y^{XY}(Y)] \end{aligned} \quad (17)$$

Sendo o primeiro e segundo termo a energia de dissociação e o terceiro a correção do erro de sobreposição dos conjuntos de base. Rearranjando a equação é possível obter a divisão das energias entre interação eletrônica e preparação geométrica, a segunda sendo a energia do rearranjo das posições eletrônicas na molécula ficando.

$$\begin{aligned} \Delta E = [E_{XY}^{XY}(XY) - (E_X^{XY}(XY) + E_Y^{XY}(XY))] \\ + [(E_X^{XY}(X) - E_X^X(X)) + (E_Y^{XY}(Y) - E_Y^Y(XY))] \\ = \Delta E_{int} + \Delta E_{geo-prep} \end{aligned} \quad (18)$$

Para decompor a energia de interação em termos significantes utilizando a energia de interação ela pode ser dividida na seguinte forma.

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{int}^{HF} + \Delta E_{int}^C \quad (19)$$

Sendo os sobrescritos referentes a Hartree-Fock, a energia proveniente das integrais de troca, com as contribuições de carga, polarização e interações de doador-aceitador, e correlação, analisando a energia de correlação proveniente das perturbações de grupos acoplados e também contemplando a energia das interações de dispersão dos dipolos instantâneos, respectivamente.

A energia de Hatree-Fock pode ser decomposta se apropriando das condições de Foster-Boys assumindo a seguinte forma.

$$\begin{aligned} E_{HF} = V_{NN} + T_e + V_{eN} + V_j + V_{exch} \\ = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|R_A + R_B|} + \sum_i \langle i | 1 - \nabla_i^2 | i \rangle \\ - 2 \sum_{i,A} \langle i | \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} | i \rangle + \sum_{i \leq j} \frac{4}{1 + \delta_{ij}} (ii|jj) \\ - \sum_{i \leq j} \frac{2}{1 + \delta_{ij}} (ij|ij) \end{aligned} \quad (20)$$

Sendo V_{NN} o termo de energia potencia entre os núcleos atômicos, T_e a energia cinética eletrônica, V_{eN} a energia potencial entre os núcleos e os elétrons, V_j a energia

potencial entre os elétrons e V_{exch} a energia potencial de troca eletrônica. Z_A é a carga do átomo A e R_A é a posição do átomo, i e j são os orbitais localizados.

Como os orbitais são localizados, é possível fazer uma designação sobre qual fragmento cada orbital está majoritariamente localizado, dessa maneira permitindo a escrita da contribuição da interação de Hartree-Fock da seguinte maneira.

$$E_{XY}^{XY}(XY)_{HF} = E_{HF}^{(X)} + E_{HF}^{(Y)} + E_{HF}^{(X,Y)} \quad (21)$$

Sendo os dois primeiros termos das somas as contribuições intramoleculares e o último a contribuição intermolecular, assumindo a forma.

$$E_{HF}^{(X,Y)} = P_{X \leftrightarrow Y} \left[\sum_{A_X > B_Y} \frac{Z_A^{(X)} Z_B^{(Y)}}{|R_A^{(X)} + R_B^{(Y)}|} - 2 \sum_{i_X, A_Y} \langle i_X | \frac{Z_A^{(Y)}}{|r_i^{(X)} + R_B^{(Y)}|} | i_X \rangle \right. \\ \left. + 4 \sum_{i_X, i_Y} (i_X i_X | j_Y j_Y) - 2 \sum_{i_X, i_Y} (i_X j_Y | i_X j_Y) \right] \quad (22)$$

Sendo $P_{X \leftrightarrow Y}$ um operador de integrais coulômbicas, podendo assumir a seguinte forma.

$$P_{X \leftrightarrow Y} \left[4 \sum_{i_X > i_Y} (i_X i_X | j_Y j_Y) \right] = 4 \sum_{i_X > i_Y} (i_X i_X | j_Y j_Y) + 4 \sum_{i_Y > i_X} (i_Y i_Y | j_X j_X) \quad (23)$$

Sendo que a energia cinética aparece apenas nos termos intramoleculares. Re-arranjando as equações de energias particionadas o termo de energia de interação pode ser reescrito na forma.

$$\Delta E_{int} = (E_{HF}^{(X)} - E_X^{XY}(HF)) + (E_{HF}^{(Y)} - E_Y^{XY}(HF)) + E_{HF}^{(X,Y)} \\ = E_{HF}^{(X)} + E_{HF}^{(Y)} + E_{HF}^{(X,Y)} \\ = \Delta E_{el-prep}^{HF} + E_{HF}^{(X,Y)} \quad (24)$$

Sendo o termo $\Delta E_{el-prep}^{HF}$ a preparação das nuvens eletrônicas para poder acomodar espacialmente as outras nuvens numa possível interação. Sendo o outro termo podendo ser decomposto em contribuições eletroestáticas e de troca, sendo a contribuição eletroestática da forma.

$$E_{elstat}^{(X,Y)} = P_{X \leftrightarrow Y} \left[\sum_{A_X > B_Y} \frac{Z_A^{(X)} Z_B^{(Y)}}{|R_A^{(X)} + R_B^{(Y)}|} \right. \\ \left. - 2 \sum_{i_X, A_Y} \langle i_X | \frac{Z_A^{(Y)}}{|r_i^{(X)} + R_B^{(Y)}|} | i_X \rangle \right. \\ \left. + 4 \sum_{i_X, i_Y} (i_X i_X | j_Y j_Y) \right] \quad (25)$$

Os dois primeiros termos são sempre repulsivos e o último sempre atrativo, outra característica é que a interação eletroestática também é feita pelas geometrias distorcidas da molécula, diferenciando de outros sistemas por considerar os termos perturbativos dos fragmentos não perturbados pela interação. O termo de troca é da seguinte forma.

$$E_{exh}^{(X,Y)} = P_{X \leftrightarrow Y} \left[-2 \sum_{i_X, i_Y} (i_X j_Y | i_X j_Y) \right] \quad (26)$$

Este termo é sempre atrativo, levando em conta a acomodação dos elétrons de spins diferentes. Os próximos termos da decomposição são relativos a energia de correlação. O método DLPNO-CCSD(T) divide as correlações em três componentes, as correlações dos pares fortes a nível de CCSD E_{C-SP} , o truncamento dos pares fracos que são resultado da utilização dos pares de orbitais naturais para acelerar o método E_{C-WP} e a correção das interações triplas $E_{C-(T)}$.

$$\begin{aligned} \Delta E_{C-WP} &= E_{XY}^{XY}(XY)_{C-WP} - E_X^{XY}(XY)_{C-WP} - E_Y^{XY}(XY)_{C-WP} \\ &= E_{C-WP}^{(X,Y)} + (E_{C-WP}^{(X)} + E_X^{XY}(XY)_{C-WP}) + (E_{C-WP}^{(Y)} + E_Y^{XY}(XY)_{C-WP}) \\ &= E_{C-WP}^{(X,Y)} + \Delta E_{C-WP}^{(X)} + \Delta E_{C-WP}^{(Y)} \\ &= E_{C-WP}^{(X,Y)} + \Delta E_{el-prep}^{C-WP} \end{aligned} \quad (27)$$

A contribuição dos pares fracos é decomposta dependendo da localização do orbital selecionado, se estão localizados no mesmo fragmento, então a contribuição será maior dos termos isolados $E_{C-WP}^{(X)}$ e $E_{C-WP}^{(Y)}$ caso os pares estejam localizados entre os fragmentos, então a contribuição intermolecular será maior $E_{C-WP}^{(X,Y)}$, subtraindo as contribuições intraeletrônicas é possível obter a energia de preparação eletrônica dos pares fracos $\Delta E_{el-prep}^{C-WP}$. O mesmo tratamento pode ser realizado para a correção das interações triplas.

$$\begin{aligned} \Delta E_{C-(T)} &= E_{XY}^{XY}(XY)_{C-(T)} - E_X^{XY}(XY)_{C-(T)} - E_Y^{XY}(XY)_{C-(T)} \\ &= E_{C-(T)}^{(X,Y)} + (E_{C-(T)}^{(X)} + E_X^{XY}(XY)_{C-(T)}) + (E_{C-(T)}^{(Y)} + E_Y^{XY}(XY)_{C-(T)}) \\ &= E_{C-(T)}^{(X,Y)} + \Delta E_{C-(T)}^{(X)} + \Delta E_{C-(T)}^{(Y)} \\ &= E_{C-(T)}^{(X,Y)} + \Delta E_{el-prep}^{C-(T)} \end{aligned} \quad (28)$$

Devido a alta contribuição energética dos pares fortes, é necessário um tratamento mais refinado. Iniciando o tratamento levando em conta a partição de energia com os orbitais ocupados e virtuais.

$$E_{C-SP} = \sum_{i \geq j} \sum_{\tilde{a}_{ij} \tilde{b}_{ij}} (i \tilde{a}_{ij} | j \tilde{b}_{ij}) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_{ij} \tilde{b}_{ij}}^{ij} \quad (29)$$

A partir dessa equação é possível ver que a energia de correlação pode ser descrita como uma soma das amplitudes das excitações duplas das moléculas. Sendo que os orbitais são construídos a partir dos pares orbitais naturais, é sensato assumir que os orbitais estão localizados no mesmo local no espaço, a partir dos critérios de localização de Foster-Boys.

A partir desses esquemas de localização é possível distinguir os tipos de excitações e como as interações eletrônicas ocorrem, sendo excitações intrafragmentares, localizadas nos próprios fragmentos, contribuições dispersivas, com apenas um orbital desocupado e uma partícula, sendo genuína, intrafragmentar, e dispersão de troca, interfragmentar, e as interções de troca de carga, com vários orbitais desocupados e várias partículas, chamada de polarização dinâmica de carga.

Sendo que a contribuição intramolecular é descrita da seguinte forma.

$$E_{C-SP}^{Intra(X)} = \sum_{i_X > j_X} \sum_{\tilde{a}_X \tilde{b}_X} (i_X \tilde{a}_X | j_X \tilde{b}_X) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_X \tilde{b}_X}^{i_X j_X} \quad (30)$$

Sendo análogo ao outro fragmento. A contribuição de dispersão genuína e de troca.

$$\begin{aligned} E_{C-SP}^{DISP(X,Y)} = P_{X \leftrightarrow Y} [& \sum_{i_X > j_Y} \sum_{\tilde{a}_X \tilde{b}_Y} (i_X \tilde{a}_X | j_Y \tilde{b}_Y) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_X \tilde{b}_Y}^{i_X j_Y} \\ & + \sum_{i_X > j_Y} \sum_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_X} (i_X \tilde{a}_Y | j_Y \tilde{b}_X) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_X}^{i_X j_Y}] \end{aligned} \quad (31)$$

E as contribuições de transferência de carga se dão na seguinte forma.

$$\begin{aligned} E_{C-SP}^{CT(X \rightarrow Y)} = & \sum_{i_X > j_X} \sum_{\tilde{a}_X \tilde{b}_Y} (i_X \tilde{a}_X | j_X \tilde{b}_Y) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_X \tilde{b}_Y}^{i_X j_X} \\ & + \sum_{i_X > j_X} \sum_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_Y} (i_X \tilde{a}_Y | j_X \tilde{b}_Y) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_Y}^{i_X j_X} \\ & + \sum_{i_X > j_Y} \sum_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_Y} (i_X \tilde{a}_Y | j_Y \tilde{b}_Y) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_Y}^{i_X j_Y} \\ & + \sum_{i_Y > j_X} \sum_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_Y} (i_Y \tilde{a}_Y | j_X \tilde{b}_Y) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_Y}^{i_Y j_X} \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned}
E_{C-SP}^{CT(X \leftarrow Y)} = & \sum_{i_Y > j_Y} \sum_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_X} (i_Y \tilde{a}_Y | j_Y \tilde{b}_X) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_Y \tilde{b}_X}^{i_Y j_Y} \\
& + \sum_{i_Y > j_Y} \sum_{\tilde{a}_X \tilde{b}_X} (i_Y \tilde{a}_X | j_Y \tilde{b}_X) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_X \tilde{b}_X}^{i_Y j_Y} \\
& + \sum_{i_Y > j_X} \sum_{\tilde{a}_X \tilde{b}_X} (i_Y \tilde{a}_X | j_X \tilde{b}_X) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_X \tilde{b}_X}^{i_Y j_X} \\
& + \sum_{i_X > j_Y} \sum_{\tilde{a}_X \tilde{b}_X} (i_X \tilde{a}_X | j_Y \tilde{b}_X) \tilde{\tau}_{\tilde{a}_X \tilde{b}_X}^{i_X j_Y}
\end{aligned} \tag{33}$$

Estes termos de transferência de carga podem ser consideradas correções para as considerações de transferência feitas por Hartree-Fock, que costuma superestimar os valores. Outro fator importante para estes termos é o erro de sobreposição de conjunto de base, que tem um papel importante aqui, apesar de que as contribuições ainda serem significativas em alguns sistemas.

Dados todos estes termos é possível escrever a decomposição de energia na seguinte forma, de maneira mais resumida.

$$\begin{aligned}
\Delta E = & \Delta E_{el-prep}^{HF} + \Delta E_{el-prep}^C + E_{exch}^{(X,Y)} + E_{elstat}^{(X,Y)} + E_{C-SP}^{DISP(X,Y)} \\
& + E_{C-SP}^{CT(X \rightarrow Y)} + E_{C-SP}^{CT(X \leftarrow Y)} + E_{C-WP}^{(X,Y)} + E_{C-(T)}^{(X,Y)} + \Delta E_{geo-prep}
\end{aligned} \tag{34}$$

Reescrevendo os termos de uma maneira mais intuitiva, a equação das somas das energias ficam na seguinte forma.

$$\begin{aligned}
\Delta E = & \Delta E_{el-prep}^{HF} + E_{exch}^{(X,Y)} + E_{elstat}^{(X,Y)} + E_C^{DISP(X,Y)} + E_C^{non-DISP(X,Y)} \\
& + E_{C-(T)}^{(X,Y)} + \Delta E_{geo-prep}
\end{aligned} \tag{35}$$

Onde o termo $E_C^{non-DISP(X,Y)}$ combina todos os termos de correção das transferências de carga e transferência de carga das interações, combinando os pares fracos e os pares fortes no mesmo termo.

Apêndice B - Princípios do QTAIM

O estudo topológico das moléculas é baseado em algumas observáveis empíricas, a densidade eletrônica e densidades de energia, sendo o ponto de partida para as descrições a capacidade de descrever a densidade eletrônica a partir da função de onda molecular da seguinte forma.

$$\rho(r, \overline{X}) = \frac{\int \rho(r, X) dX}{\int dX} \quad (36)$$

Onde X é o núcleo atômico e r o vetor unitário da posição do núcleo, sendo ρ a densidade eletrônica em função da distribuição de carga na molécula. Sendo a descrição utilizando orbitais moleculares de Slater com somas antissimétricas dos produtos ficando.

$$\rho(r) = \sum_i \phi_i^*(r) \phi(r) \quad (37)$$

A partir da densidade de carga que é possível utilizar as suas propriedades para definir partes importantes das moléculas, como os átomos, máximos locais de densidade de carga, e ligações, onde existem pontos de sela na topologia da função. Outra propriedade é os pontos críticos, onde a primeira derivada da função desaparece, sendo.

$$\nabla \rho = i \frac{d\rho}{dx} + j \frac{d\rho}{dy} + k \frac{d\rho}{dz} \rightarrow \begin{cases} = 0, \text{ no ponto crítico e no infinito} \\ \neq 0, \text{ para outros casos} \end{cases} \quad (38)$$

Sendo o valor zero não apenas a soma dos termos, mas os próprios termos. Para diferenciar máximos locais de máximos globais é necessário fazer a segunda derivada da função no espaço, dessa forma é interessante utilizar a matriz hessiana diagonalizada para ser possível a obtenção das curvaturas da topologia no espaço, na forma.

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\delta^2 \rho(r)}{\delta^2 x} + \frac{\delta^2 \rho(r)}{\delta^2 y} + \frac{\delta^2 \rho(r)}{\delta^2 z} \quad (39)$$

Os pontos críticos podem ser classificados a partir dos pares *rank* e assinatura (ω , σ) respectivamente. Sendo o *rank* o número de curvaturas no ponto crítico, normalmente igual a 3 uma para cada dimensão, a assinatura é a contribuição dos sinais de cada curvatura, podendo ser mais ou menos 1.

Dessa forma, estruturas em equilíbrio podem assumir os seguintes pares, (3, -3), ponto crítico nuclear, (3, -1) ponto crítico de ligação, (3, 1), ponto crítico de anel e (3, 3), ponto crítico de gaiola. O número de pontos críticos em moléculas isoladas devem obedecer a relação de Poincaré-Hopf.

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \quad (40)$$

A violação da relação implica em uma inconsistência do conjunto, a busca por outros pontos críticos deve continuar.