



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DE AGLOMERADOS DE CO₂ COM OUTRAS
MOLÉCULAS ATMOSFÉRICAS EM FASE GASOSA**

MANAUS

2013

MARCÍLIO BÁCRY SOUZA

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DE AGLOMERADOS DE CO₂ COM OUTRAS
MOLÉCULAS ATMOSFÉRICAS EM FASE GASOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas - UFAM como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Professor Dr. Puspitapallab Chaudhuri

MANAUS

2013

“O verdadeiro poder do gênio é a força de vontade para fazer todos os erros necessários para chegar a resposta.”

Michio Kaku

À meu filho.

RESUMO

Dióxido de carbono (CO_2) é uma das moléculas mais conhecidas e utilizadas tanto no mundo científico quanto na sociedade em geral. Ela está presente em todo lugar desde o espaço interestelar até nas águas dos mares. Ela está presente nas plantas, no sangue humano e também nos refrigerantes industrializados. Como um gás de estufa, ela absorve a radiação infravermelha emitida pela terra que causa o aumento da temperatura terrestre. Por isso, o assunto de interações intermoleculares entre as moléculas de CO_2 com CO_2 e também outras moléculas é um dos mais importantes e atual na pesquisa de física molecular e química quântica. Vários trabalhos experimentais, principalmente com espectroscopia dos dímeros e trímeros de CO_2 já foram feitos nas últimas décadas. O número de trabalhos teóricos sobre aglomerados de CO_2 é bastante inferior em comparação com experimental. A respeito disso é de grande importância ter informações sobre interações intermoleculares e propriedades espectroscópicas de sistemas moleculares contendo CO_2 . Com esta motivação, estudamos interações intermoleculares com o próprio CO_2 , com a água (H_2O), ácido carbônico (H_2CO_3) e metanol (CH_3OH) formando dímeros, trímeros e tetrâmeros estabilizados pelas interações intermoleculares tipo Van der Waals usando o método da Teoria de Funcional da Densidade (DFT). Esses aglomerados podem ser representados por $(\text{CO}_2)_n + X$, onde $n = 1, 2, 3$ e $X = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{CO}_3$ e CO_2 . Diferentes bases gaussianas e funcionais da DFT formam os seguintes modelos utilizados para otimizar as geometrias de aglomerados homogêneos e heterogêneos de CO_2 e cálculo de superfície de potencial mínima: B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVDZ, BHandHLYP/6-311++G(d,p), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. A presença de interações intermoleculares de Van der Waals e a formação de ligação de hidrogênio mudam as propriedades estruturais, energéticas, elétricas e espectroscópicas. Neste presente trabalho, apresentamos uma análise sistemática sobre as variações de propriedades estruturais e energéticas (energia da ligação, ponte de hidrogênio) e elétricas (momento dipolo, polarizabilidade média) nos vários aglomerados de CO_2 em fase gasosa.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO₂) is one of the most well-known and commonly used molecules in the scientific world as well as in human society, in general. It is present everywhere from the interstellar space to the ocean waters. It is present in plants, in human blood and also in industrial refrigerants. As a greenhouse gas, it absorbs the infrared radiation emitted by the earth which causes the increase in the atmospheric temperature. So, the study of intermolecular interactions between the molecules of CO₂ with itself and other molecules is one of the most important and current research topics in molecular physics and quantum chemistry. Several experimental studies, mainly with spectroscopy of dimers and trimers of CO₂ have been performed in recent decades. However, the number of theoretical works on clusters of CO₂ is much lower compared to experiments. In this regard it is of great importance to have information on intermolecular interactions and spectroscopic properties of molecular systems containing CO₂. With this motivation, we study intermolecular interactions with CO₂ with itself as well as with water (H₂O), carbonic acid (H₂CO₃) and methanol (CH₃OH) forming dimers, trimers and tetramers through van der Waals type intermolecular interactions using the method of Density Functional Theory (DFT). These clusters can be represented by (CO₂)_n + X, where n = 1, 2, 3 and X = H₂O, CH₃OH, CO₂ and H₂CO₃. Four different quantum chemical models formed by various combinations of different Gaussian basis sets and DFT functionals have been used to optimize the molecular geometries and to calculate the minimum of the potential energy surface of each homogeneous and heterogeneous CO₂ cluster. The models are: B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVDZ, BHandHLYP/6-311++G(d,p), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. The presence of intermolecular van der Waals interactions and the formation of hydrogen bonds introduce changes in structural energetics as well as in electrical and spectroscopic properties. In this work, we present a systematic analysis of the changes in the structural and energetic properties (formation of hydrogen bond, binding energies), electric properties (dipole moment, average polarizability) and spectroscopy of several clusters of CO₂ in the gas phase.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Radiação eletromagnética solar incidente, absorvida e refletida pela superfície terrestre e absorvida por alguns gases presentes na atmosfera[2].	2
Figura 2 – Comprimentos de onda da radiação solar incidente e refletida pela superfície da Terra, mostrando as janelas solar (faixa amarela) e atmosférica (faixa vermelha) [7].	3
Figura 3 – Índice de temperatura global continental-oceânica, as barras verdes mostram as estimativas de incerteza [12].	4
Figura 4 – Aumento na concentração global de CO ₂ [13].	5
Figura 5 – A linha azul: variação da concentração de CO ₂ na atmosfera; linha vermelha a temperatura média da Terra [5].	6
Figura 6 – Distribuições espaciais da densidade de probabilidade, diagrama usual de $\Psi \times r$ para o orbital 1s de um átomo [20].	12
Figura 7 – Monômeros isolados de CO ₂ (a), H ₂ O (b), H ₂ CO ₃ (c) e CH ₃ OH (d) otimizados pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	37
Figura 8 – Estruturas diferentes otimizadas do CO ₂ interagindo com H ₂ O e CO ₂ .	39
Figura 9 – Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos dímeros, onde o CO ₂ interage com as moléculas de H ₂ O, H ₂ CO ₃ , CH ₃ OH e CO ₂ . Estruturas otimizadas com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	40
Figura 10 – Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos trímeros, onde os 2CO ₂ interagem com as moléculas de H ₂ O, H ₂ CO ₃ , CH ₃ OH e CO ₂ . Estruturas otimizadas com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	44
Figura 11 – Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos tetrâmeros, onde os 3CO ₂ interagem com as moléculas de H ₂ O e H ₂ CO ₃ . Estruturas otimizadas com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	47
Figura 12 - Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos tetrâmeros, onde os 3CO ₂ interagem com as moléculas de CH ₃ OH e CO ₂ . Estruturas otimizadas com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	50
Figura 13 – Valores dos momentos de dipolos elétricos (μ) calculados pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	69
Figura 14 – Valores das polarizabilidades médias (α) calculadas pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	71
Figura 15 – Valores das anisotropias de polarizabilidades ($\Delta\alpha$) calculadas pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	72
Figura 16 – Valores das intensidades totais de absorção de energia calculadas pelo Modelo 1.	76

Lista de Tabelas

- Tabela 1** – Distâncias R (em Å) e ângulos A (em graus) das moléculas isoladas de CO₂, H₂O, H₂CO₃ e CH₃OH otimizadas pelos modelos B3LYP/6-311++G(d,p) (Modelo 1), B3LYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 2), BHandHLYP/6-311++G(d,p) (Modelo 3) e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 4)..... 38
- Tabela 2** – Valores dos parâmetros distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos dímeros, onde os CO₂ interagem com as moléculas de H₂O, H₂CO₃, CH₃OH e CO₂, otimizadas pelos Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, onde, Δ₁, Δ₂, Δ₃ e Δ₄ são as variações nos respectivos modelos em relação as moléculas isoladas..... 42
- Tabela 3** – Valores dos parâmetros distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos trímeros, onde os 2CO₂ interagem com as moléculas de H₂O, H₂CO₃, CH₃OH e CO₂, otimizadas pelos Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, onde, Δ₁, Δ₂, Δ₃ e Δ₄ são as variações nos respectivos modelos em relação as moléculas isoladas..... 45
- Tabela 4** – Valores dos parâmetros distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos tetrâmeros, onde os 3CO₂ interagem com as moléculas de H₂O e H₂CO₃ otimizadas pelos Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, onde, Δ₁, Δ₂, Δ₃ e Δ₄ são as variações nos respectivos modelos em relação as moléculas isoladas..... 48
- Tabela 5** – Valores dos parâmetros distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos tetrâmeros, onde os 3CO₂ interagem com as moléculas de CH₃OH e CO₂ otimizadas pelos Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, onde, Δ₁, Δ₂, Δ₃ e Δ₄ são as variações nos respectivos modelos em relação as moléculas isoladas..... 51
- Tabela 6** – Valores da energia de ligação sem correção (ΔE_{Lig}^{Normal}), energia de ligação com correção da energia do ponto zero (ΔE_{Lig}^{ZPE}), energia de ligação com a correção de counterpoise (ΔE_{Lig}^{CP}), contribuição da energia no ponto zero (ΔE_{CZPE}), contribuição da correção de counterpoise (ΔE_{CCP}) e a energia de ligação com a correção de counterpoise mais a correção da ZPE (ΔE_{Lig}^{CP+ZPE}) usando os funcionais B3LYP e BHandHLYP com as bases B1: 6-311++G(d,p) e B2: aug-cc-pVDZ..... 56
- Tabela 7** – Energia de distorção calculada por B3LYP/6-311++G(d,p) (Modelo 1), B3LYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 2), BHandHLYP/6-311++G(d,p) (Modelo 3) e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 4) das respectivas molécula 1 (M1), molécula 2 (M2), molécula 3 (M3) e da molécula 4 (M4) em cada sistema sistemas..... 61
- Tabela 8** – Valores do momento de dipolo elétrico (μ), polarizabilidade média (α) e anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) calculados pelo funcional B3LYP com a base B1: 6-311++G(d,p); e com a base B2: aug-cc-pVDZ..... 68
- Tabela 9** – Valores das intensidades total (I_{Total}), na janela atmosférica (I_{JA}) e a porcentagem absorvidas na janela atmosférica calculadas com B3LYP/6-311++G(d,p) (Modelo 1), B3LYP/aug-cc-

pVDZ (Modelo 2), BHandHLYP/6-311++G(d,p) (Modelo 3) e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 4).	75
Tabela 10 – Valores das frequências (cm^{-1}) e suas respectivas intensidades absorvidas na janela atmosférica somente do CO_2 no modelo 1: B3LYP/6-311++G(d,p) e Modelo 2: B3LYP/aug-cc-Pvdz.	79
Tabela 11 – Valores de todas as frequências do H_2O e somente na janela atmosférica para o H_2CO_3 e CH_3OH e suas respectivas intensidades de absorção dessas moléculas isoladas e interagindo com um, dois e três CO_2 calculados com o Modelos 1: B3LYP/6-311++G(d,p), Modelo 2: B3LYP/aug-cc-pVDZ, Modelo 3: BHandHLYP/6-311++G(d,p) e Modelo 4: BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.....	106
Tabela 12 – Valores das frequências de todos os modos vibracionais e suas respectivas intensidades de absorção do CO_2 na janela atmosférica nos aglomerados com o H_2O , H_2CO_3 , CH_3OH e com próprio CO_2 calculados com o Modelos 1: B3LYP/6-311++G(d,p).....	107
Tabela 13 – Valores das frequências de todos os modos vibracionais e suas respectivas intensidades de absorção do CO_2 na janela atmosférica nos aglomerados com o H_2O , H_2CO_3 , CH_3OH e o próprio CO_2 calculados com o Modelo 2: B3LYP/aug-cc-pVDZ.	108
Tabela 14 – Valores das frequências de todos os modos vibracionais e suas respectivas intensidades de absorção do CO_2 na janela atmosférica nos aglomerados com o H_2O , H_2CO_3 , CH_3OH e o próprio CO_2 calculados com o Modelo 3: BHandHLYP/6-311++G(d,p).....	109
Tabela 15 – Valores das frequências de todos os modos vibracionais e suas respectivas intensidades de absorção do CO_2 na janela atmosférica nos aglomerados com o H_2O , H_2CO_3 , CH_3OH e o próprio CO_2 calculados com o Modelo 4: BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.....	110

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	7
2.2	HAMILTONIANO MOLECULAR.....	8
2.3	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	9
2.4	TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR	11
2.5	MÉTODO DE HARTREE-FOCK	12
2.5.1	Produto de Hartree	12
2.5.2	Correção de Fock	13
2.5.3	Equação de Hartree-Fock	16
2.5.4	Equação de Hartree-Fock-Roothaan	17
2.6	CORRELAÇÃO ELETRÔNICA.....	19
2.7	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	20
2.7.1	Equações de Kohn-Sham	22
2.7.2	Funcionais de Troca e Correlação.....	26
2.8	FUNÇÕES BASES	29
2.9	INTERAÇÕES INTERMOLECULARES.....	33
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
3.1	MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	36
3.2	PROPRIEDADE ELETRÔNICA	37
3.2.1	Estrutura Molecular.....	37
3.2.2	Energia de Ligação.....	52
3.3	PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	65
3.3.1	Momento de Dipolo Elétrico.....	68
3.3.2	Polarizabilidade Média (α)	70
3.3.3	Anisotropia de Polarizabilidade ($\Delta\alpha$).....	71
3.4	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS	74
3.4.1	Intensidades Totais Absorvidas.....	76
3.4.2	Intensidades Totais Absorvidas na Janela Atmosférica	77
4	CONCLUSÃO	87
	REFERÊNCIA	91
	APÊNDICE A - Detalhes da Equação de Hartree-Fock	95
	APÊNDICE B - Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	100
	APÊNDICE C - Tabelas das Frequências e Intensidades de Absorção de Energia	105

1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho apresentamos um estudo teórico de aglomerados moleculares envolvendo o dióxido de carbono (CO_2). Pois, interação com CO_2 são de grande interesse devido a sua importância em áreas diferentes de ciência e tecnologia, por exemplo, biologia, ciência ambiental, oceanografia e geologia. Logo, o CO_2 é uma das moléculas mais conhecidas e utilizadas tanto no mundo científico quanto na sociedade em geral. Está presente em todo lugar desde o espaço interestelar até nas águas dos mares. Também, está nas plantas, no sangue humano e refrigerantes industrializados. E principalmente, é um gás de efeito estufa com grande quantidade de emissão na atmosfera.

Então, assunto de interações intermoleculares entre as moléculas de CO_2 com CO_2 e também outras moléculas é um dos mais importantes e atual na pesquisa da física molecular e química quântica. Vários trabalhos experimentais, principalmente com espectroscopia dos dímeros e trímeros dessa molécula já foram feitos nas últimas décadas. O número de trabalhos teóricos sobre aglomerados de CO_2 é bastante inferior em comparação com experimental. A respeito disso é de grande importância ter informações sobre interações intermoleculares e propriedades espectroscópicas de sistemas contendo CO_2 .

Estudamos, neste trabalho, os aglomerados moleculares estabilizados pelas interações intermoleculares não-covalentes, tipo Van der Waals e ligação de hidrogênio, onde moléculas de CO_2 interagem com outras moléculas de interesse atmosféricas e ambientais, sendo elas: água (H_2O), ácido carbonico H_2CO_3 e metanol (CH_3OH). Analizou-se também, o dímero, trímero e tetramero de CO_2 sem a presença desses gases. Podemos escrever os aglomerados estudados como $(\text{CO}_2)_n + X$, sendo $n = 1, 2, 3, 4$ e $X = \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{CH}_3\text{OH}$.

Nosso objetivo foi investigar as mudanças nas propriedades estruturais, energéticas (energia da ligação, ponte de hidrogênio), elétricas (momento dipolo, polarizabilidade média) e espectroscópicas (vibracional) nesses aglomerados com aumento de tamanho. Analisamos os efeitos cooperativos e a variação de capacidade de absorção de radiação dos aglomerados do ponto de vista de aquecimento global. Para este fim usou-se o método de química Quântica Teoria de Funcional da Densidade (DFT) que será descrito no capítulo seguinte.

Os gases utilizados na pesquisa deste trabalho são de efeito estufa e o principal, como dito acima, o CO_2 é emitido em quantidades exageradas na atmosfera, com isso, é de grande importância abordar o assunto que recebe atenção mundial. Sabe-se que, a interação do homem com a natureza é inerente à vida. Porém, de forma descuidada essa interação causa

reações adversas, pois, é notável que o clima e o ambiente estejam mudando. A preocupação com as mudanças climáticas, que são alterações nas condições do clima do Planeta, já começa a fazer parte do cotidiano das pessoas.

O equilíbrio da temperatura na superfície terrestre é controlado por muitos fatores e o principal é o fenômeno chamado de *efeito estufa*, que funciona de forma semelhante a uma estufa para o cultivo de plantas. Esse ocorre devido a uma camada de gases que participam na formação da atmosfera envolvendo o Planeta Terra. Sabe-se que 99% da atmosfera são formados por nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2), respectivamente, 78% e 21%. Em pequenas quantidades estão os gases de efeito estufa (*Greenhouse Gas – GHG*) como o gás carbônico (dióxido de carbono), ácido carbonico (H_2CO_3), metano (CH_4), metanol (CH_3OH), óxido nitroso (N_2O), ozônio (O_3), clorofluorocarbonos (CFCs), hidrofluorocarbonos (HFCs) e também o vapor d'água (H_2O) [1,2].

O efeito estufa ocorre quando parte da radiação eletromagnética solar refletida pela superfície terrestre, na forma de infravermelho, é absorvida por alguns gases presentes na atmosfera [3]. Com isso, a temperatura fica retida e não é liberada ao espaço, aquecendo a superfície da Terra, como esquematizado na figura 1. Nota-se que, em todo o processo na figura 1 cerca de 35% da luz solar é refletida imediatamente para o espaço, sendo que, 25% pela camada de gases presente na atmosfera, 5% pela superfície terrestre e dos 25% absorvida pelos GHG cerca de 5% é devolvida ao espaço em forma de infravermelho, ficando 65% da luz solar retida na Terra, e desse, menos de 1% é pelos GHG [2,4]. Vale ressaltar que, parte da radiação emitida ao espaço é oriunda da própria radiação terrestre.

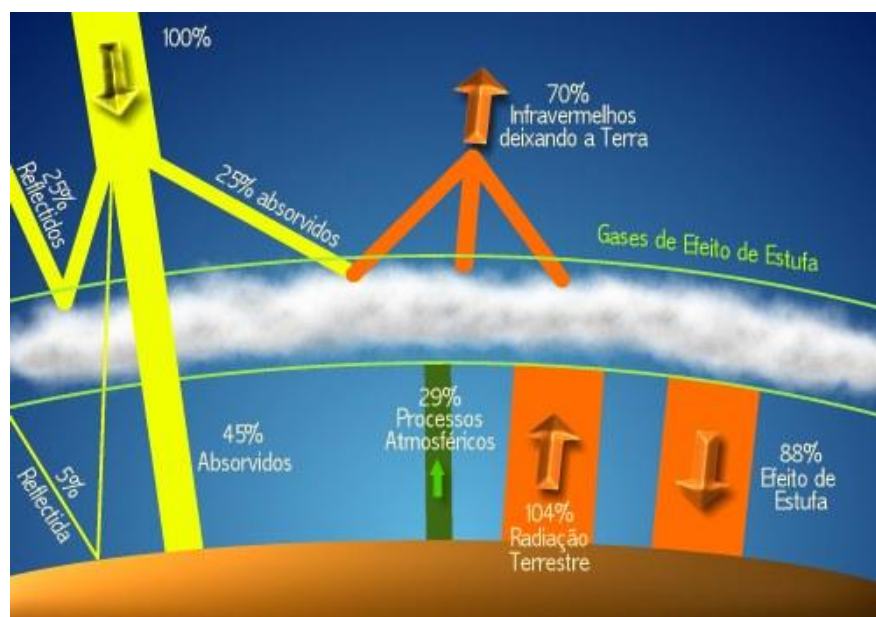


Figura 1 – Radiação eletromagnética solar incidente, absorvida e refletida pela superfície terrestre e absorvida por alguns gases presentes na atmosfera[2].

Por meio do efeito estufa a temperatura mantém-se vital, sem ele, a vida como conhecemos não poderia existir, pois a temperatura média da Terra seria 33 °C mais baixa. Porém, a intensificação descuidada desse fenômeno devido ao aumento da concentração dos GHG na atmosfera, principalmente pela ação do homem, é o responsável pelo aumento da temperatura média no planeta. Esse aumento, por exemplo, vem mudando muitos aspectos do clima como conhecemos. Ondas de calor intenso no inverno, furacões e tornados, secas, enchentes e muitos outros fenômenos naturais estão mais frequentes e mais intensos [5].

Ao analisar os comprimentos de onda na atmosfera terrestre, figura 2, percebe-se que, existem duas janelas de entrada e saída de radiação para manter a temperatura equilibrada na Terra. A radiação eletromagnética oriunda do Sol, ultravioleta, atravessa a atmosfera pela chamada *janela solar* aquecendo a superfície terrestre e a radiação refletida pela superfície terrestre, infravermelho, é liberada ao espaço através da *janela atmosférica*.

Então, pode-se dizer que essas janelas são regiões específicas do espectro eletromagnético, para as quais a atmosfera é translúcida, ou seja, a emissão e reflexão passam com maior facilidade.

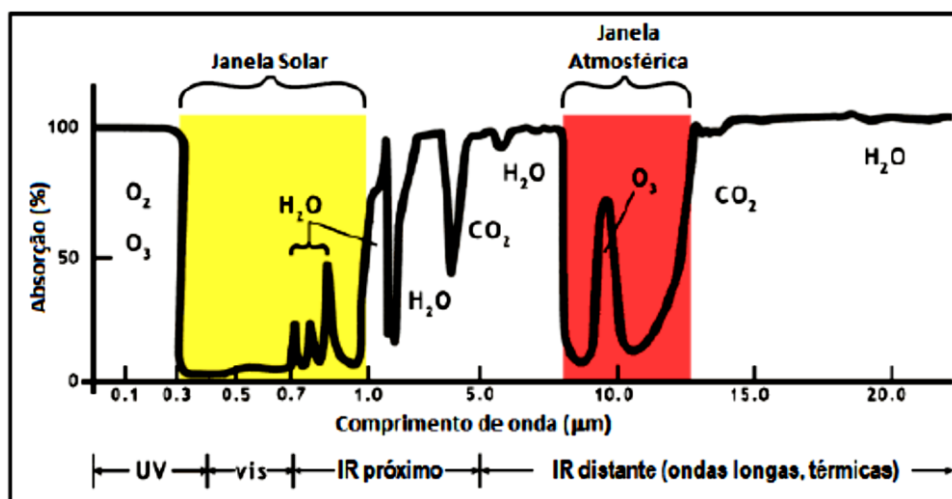


Figura 2 – Comprimentos de onda da radiação solar incidente e refletida pela superfície da Terra, mostrando as janelas solar (faixa amarela) e atmosférica (faixa vermelha) [7].

A partir da figura 2, consideramos que o espectro de comprimento de onda da janela solar pertence à região de 0,3 e 1 μm e da janela atmosférica de 7 a 13 μm . Nesta última região, a frequência da radiação eletromagnética é considerada na faixa de 800 a 1400 cm^{-1} . Nota-se que, a superfície terrestre absorve a radiação solar principalmente na região do visível, pois nesta faixa não há fortes bandas de absorção, e reemite em infravermelho semelhante ao um corpo negro a cerca de 250 K. Há absorção da radiação de alguns gases na atmosfera em outras regiões do espectro, apresentando fortes bandas de absorção, o vapor

d'água e CO_2 na faixa do infravermelho, $0,7 - 1000 \mu\text{m}$ e o O_2 e O_3 no ultravioleta, $0,001 - 0,39 \mu\text{m}$ [6,8]. Sendo que o O_3 além de pertencer a faixa do ultravioleta também tem forte banda de absorção na janela atmosférica influenciando no efeito estufa. Devemos atar atenção na região da janela atmosférica pelos GHG terem a propriedade de absorver a radiação eletromagnética nessa faixa, pois é onde ocorre o efeito estufa e, como já dito, está sendo intensificado.

As ações do homem nos últimos 150 anos, relacionados principalmente à utilização de combustíveis fósseis e o desmatamentos das florestas tropicais mundiais, têm contribuído para emissões cada vez maiores destes GHG na atmosfera. Este acréscimo está promovendo o aumento do efeito estufa, gerando um fenômeno climático de grande proporção denominado de *aquecimento global* [1]. Para tentar prever as alterações climáticas devido ao aquecimento global, o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC*) tem incentivado a elaboração de modelos climáticos que tem como objetivo prever as variações de temperatura no globo terrestre. Segundo esses modelos, a temperatura da superfície provavelmente aumentará no intervalo entre $1,1$ e $6,4^\circ\text{C}$ entre 1990 e 2100 [8,9].

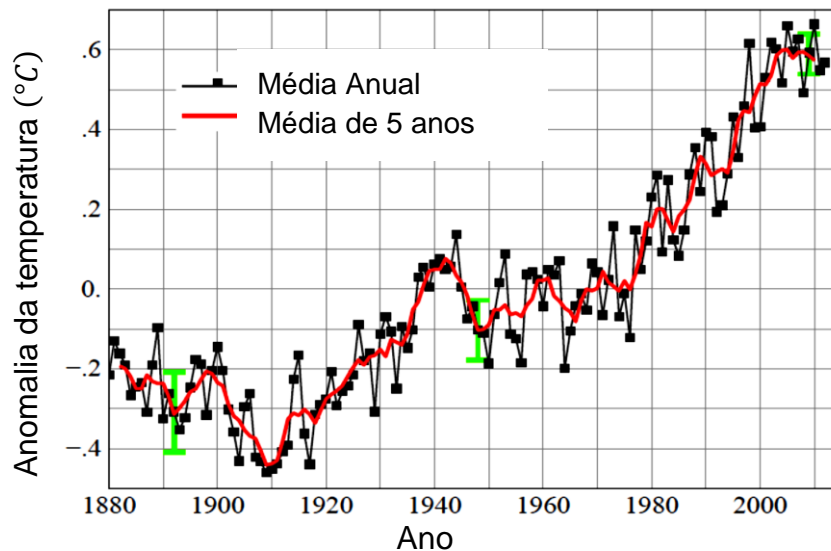
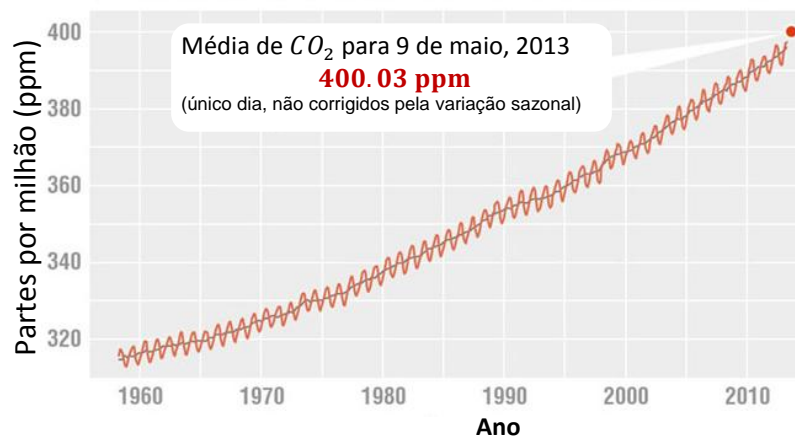


Figura 3 – Índice de temperatura global continental-oceânica, as barras verdes mostram as estimativas de incerteza [12].

No dia 15 de janeiro de 2013, cientistas da Agência espacial americana, NASA, divulgaram o mais recente relatório e confirmaram novamente que a temperatura média da Terra continua em elevação e teve um aumento acentuado da temperatura desde 2000 [12]. Segundo a agência, 2012 foi o ano mais quente desde que começaram as medições em 1880, como ilustrado na figura acima (Fig. 3). Este, não bateu recorde, mas torna-se preocupante,

pois nove dos dez anos mais quente da história aconteceram desde 2000. Os cientistas que acompanham o aquecimento da terra afirmam que um ano de temperaturas mais altas ou mais baixas do que a média não faz tanta diferença, mas uma década inteira faz. Os dados foram apresentados pelos Goddard Institute for Space Studies (*GISS*) e mostram que a temperatura média da Terra em 2012 foi de 14,6 °C. Isso é mais de 0,6 °C acima da média do século XX, e quase 1 °C (0,8 °C) acima da média registrada no ano em que as medições começaram o que provoca impactos no nível do mar e no clima [10,11].



Credit: NOAA/Scripps Institution of oceanography

Figura 4 – Aumento na concentração global de CO₂ [13].

Segundo o IPCC, entre 1970 e 2004, constatou-se o maior aumento de emissão global de GHG, tendo maior contribuinte o setor de fornecimento de energia, que sofreu aumento de 145%. Além disso, analisando outras causas temos um aumento de 120% oriundas do transporte, 65% da indústria, 40% do uso da terra e da floresta. Analisando a época entre as décadas 1970 e 1990 observou-se que as emissões diretas oriundas da agricultura cresceram 27%, 26% oriundas da construção. No entanto, o setor da construção demanda um alto nível no uso da eletricidade e assim o total de emissões diretas e indiretas neste setor é muito maior (75%) do que as emissões diretas [8]. Todos os gases GHG influenciam no efeito estufa, porém, segundo pesquisadores e centros de pesquisa como a NASA, a temperatura do planeta é controlada em grande parte pelo CO₂ acumulado na atmosfera. As emissões naturais deste gás não têm se alterado muito, mas emissões feitas pelo homem estão ficando cada vez mais intensas. A concentração global de dióxido de carbono na atmosfera atingiu um nível inédito de 400,03 ppm (partes por milhão), como mostra a figura 4, pela primeira vez na história, no dia 10 de maio de 2013, de acordo com dados do Observatório de Mauna Loa, no Havaí. Desde 1958, esse observatório coleta dados sobre a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera e constatou-se que aumentou em cerca de 24% desde o início deste registro [12,13].

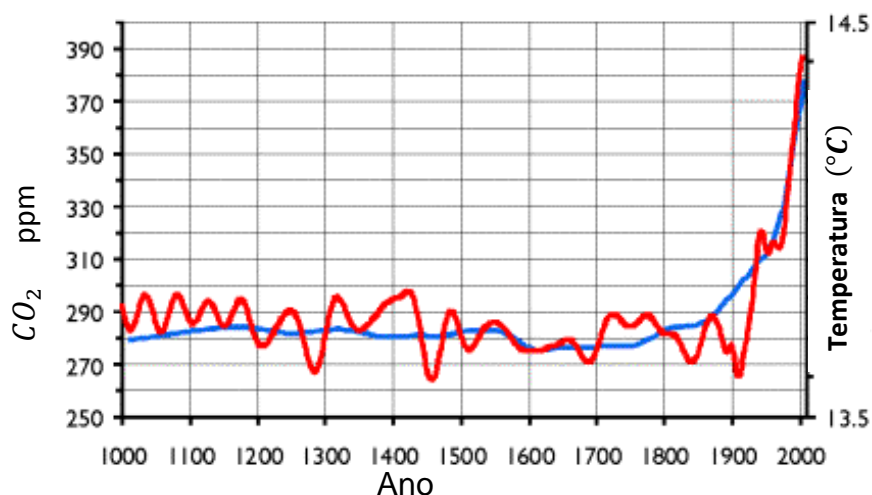


Figura 5 – A linha azul: variação da concentração de CO₂ na atmosfera; linha vermelha a temperatura média da Terra [5].

Há grupos de cientistas estudando as calotas polares e montanhas glaciais para analisar as características químicas dos gelos. Os estudos são feitos sobre as amostras em bolhas do ar antigas presas no gelo. Através das análises são capazes de revelar a composição química, incluindo a presença de GHG, a temperatura no local quando o gelo foi formado e também a temperatura global. Esses estudos são cruciais para conhecer a temperatura e a composição atmosférica de até 400 mil anos atrás. Com essas e outras pesquisas, afirmam que desde época pré-histórica o CO₂ tem tido um papel determinante na regulação da temperatura do planeta [2,5]. Com as informações das mais variadas pesquisas experimentais, então, tabelou-se a variação da temperatura global relacionando-a às emissões de CO₂ nos últimos anos, ilustrados a figura 5 [5]. Nota-se que, as variações da temperatura acompanham as emissões do gás carbônico, com isso, intensificando o efeito estufa. É importante observar que a concentração do gás carbônico sofreu um rápido aumento nas últimas décadas coincidindo com o início da revolução industrial, ou seja, no fim do século XVIII. Confirmando uma forte correlação entre as emissões de gás carbônico e o aumento da temperatura global atual.

A preocupação com o efeito estufa é tão grande que 141 países assinaram em 1997 um acordo internacional que visa diminuir a emissão de gás carbônico na atmosfera. Este acordo foi chamado de *Protocolo de Kyoto* (cidade do Japão onde foi realizado o acordo). O protocolo de Kyoto, que entrou em vigor em fevereiro de 2005, estabelece que os países desenvolvidos (que fazem parte do acordo) se comprometem a reduzir, até 2012, a emissão de gases de efeito estufa em pelo menos 5%, de acordo com os níveis de 1990 [5].

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As moléculas e seus conjuntos que formam os aglomerados moleculares deste trabalho foram analisados mediante o uso de cálculos de estrutura eletrônica através do método de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) de Química Quântica.

Desde a última década os métodos *ab-initio* e DFT têm sido utilizados com mais frequência, os mesmos foram melhorados e retornam melhores resultados, auxiliando na pesquisa da física molecular.

Tal fato deve-se aos avanços tecnológicos dos computadores tendo um enorme incremento das suas capacidades e velocidade de cálculos, bem como o fato de tais máquinas cada vez mais poderosas, serem também cada vez mais acessíveis a um maior número de cientistas. A isto, juntou-se ainda, o melhoramento dos métodos computacionais na descrição dos aglomerados moleculares.

2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Para analisar as interações e suas consequências de sistemas moleculares que envolvem o CO₂, por exemplo, como se deformam, como se dão as ligações, suas vibrações e as energias absorvidas é necessário um estudo de estrutura eletrônica dos átomos e moléculas desses aglomerados do ponto de vista das teorias da mecânica quântica. O ponto de partida se dá à obtenção das soluções da equação Schrödinger independente do tempo (Eq. 2.1), que relaciona toda descrição quântica de um sistema [14,15].

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\pi m}\nabla^2 + V\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad 2.1$$

Podemos escrever a equação 2.1 na forma:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 2.2$$

Onde ψ é a função de onda, E é a energia da partícula e \hat{H} é operador hamiltoniano, que é dado por:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\pi m}\hat{\nabla}^2 + V \quad 2.3$$

Resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo obteremos todas as informações para o estudo das propriedades do sistema. As várias soluções possíveis correspondem aos diferentes estados estacionários da partícula ou molécula. A solução que tem a menor energia é chamada de estado fundamental [16].

Sabe-se que a equação de Schrödinger não tem solução analítica para sistemas de átomos com dois ou mais elétrons. Portanto, faz-se necessário o uso de métodos aproximativos para resolver este problema, os resultados dependem das aproximações desses métodos usados para resolver o sistema.

2.2 HAMILTONIANO MOLECULAR

A função de onda ψ para um dado sistema molecular depende das posições dos elétrons e dos núcleos, com isso os elétrons são tratados individualmente, porém, os núcleos, em que cada nucleon é tratado coletivamente, como sendo uma única partícula.

O operador Hamiltoniano, mostrado na equação 2.3, é constituído pela energia cinética e potencial, ou seja,

$$\hat{H} = \hat{T} + V \quad 2.4$$

onde, a energia cinética \hat{T} é dada pelo somatório sobre todas as partículas no sistema molecular e a energia potencial V que é a interação entre cada par de partículas carregadas. Podemos escrever o Hamiltoniano 2.4 em coordenadas atômicas dado por:

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{ne}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_A^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{nn}} \quad 2.5$$

em que i e j representam elétrons, A e B representam os núcleos atômicos, Z_A e Z_B o número atômico, respectivamente, dos átomos A e B , r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j , e r_{AB} a distância entre os núcleos A e B ; N e M indicam, respectivamente, os números de elétrons e núcleos do sistema. Ainda, \hat{T}_e é o operador energia cinética para N elétrons, \hat{T}_n o operador energia cinética dos M núcleos, \hat{V}_{ne} o operador energia potencial de atração elétron e núcleo, \hat{V}_{ee} o operador energia potencial de repulsões inter-eletrônicas, ou seja, entre elétron e elétron, e \hat{V}_{nn} o operador energia potencial de repulsão

entre os núcleos. Na quarta somatória a restrição $i < j$ evita contar a mesma repulsão inter-eletrônica mais de uma vez e também elimina os termos repetidos como $1/r_{ii}$ o qual não é permitido, pois seria a interação de repulsão do elétron i com ele mesmo, essa aplica-se também a última somatória.

2.3 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Para átomos multi-eletrônicos ou ainda aglomerados moleculares uma das aproximações mais usadas para determinar a solução da equação de Schrödinger é a Born-Oppenheimer (BO). Essa aproximação é uma divisão do Hamiltoniano do sistema, simplificando o problema molecular pela separação dos movimentos de núcleos e elétrons [16]. Esta leva em consideração que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos e se ajustam instantaneamente a qualquer movimento desses últimos [17,18]. Isso nos permite considerar os núcleos fixos para o movimento eletrônico [14,19]. Com isso, a distribuição eletrônica do sistema molecular não depende de sua velocidade e sim das posições dos núcleos. Assim essa aproximação despreza a energia cinética dos núcleos \hat{T}_n além disso, a energia potencial de repulsão entre os núcleos \hat{V}_{nn} pode ser considerada uma constante adicional. Então podemos remover esses dois termos do Hamiltoniano molecular (Eq. 2.5) e reescrevendo-o dando origem ao Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 2.6$$

Podemos também aplicar a separação eletrônica e nuclear a função de onda e pode ser escrita na seguinte forma:

$$\psi(r_i, r_A) = \psi_e(r_i; r_A) \psi_n(r_A) \quad 2.7$$

em que $\psi_e(r_i; r_A)$ é a função de onda eletrônica, ou seja, descreve o movimento dos elétrons com dependência direta das coordenadas eletrônicas r_i e parametricamente das coordenadas nucleares r_A e $\psi_n(r_A)$, é a função de onda nuclear dependendo das coordenadas nucleares. Assim, aplicando o Hamiltoniano 2.6 na equação 2.7, utilizando novamente a técnica de separação de variáveis, podemos escrever a equação de Schrödinger eletrônica:

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i; r_A) = E_e \psi_e(r_i; r_A) \quad 2.8$$

sendo, E_e a energia eletrônica do sistema dependendo parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja,

$$E_e \equiv E_e(r_A) \quad 2.9$$

Podemos determinar a energia total E_T somando a energia eletrônica $E_e(r_A)$ com a, “constante”, energia de repulsão entre os núcleos \hat{V}_{nn} então podemos escrever:

$$E_T(r_A) = E_e(r_A) + \hat{V}_{nn} \quad 2.10$$

Assim a aproximação BO nos permite resolver primeiramente a equação de Schrödinger para a descrição do movimento dos elétrons com diversos valores fixos das posições dos núcleos. Depois, lidamos com a resolução da equação de Schrödinger para o movimento nuclear onde a influência eletrônica (Eq. 2.10) age como um potencial para os movimentos dos núcleos. Sabemos que, uma constante adicionada ao Hamiltoniano que somado com o autovalor não alterando a autofunção então, podemos escrever o Hamiltoniano nuclear:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + E_T(r_A) = \hat{T}_n + (E_e(r_A) + \hat{V}_{nn}) \quad 2.11$$

Este Hamiltoniano é usado na equação de Schrödinger para descrição dos movimentos nucleares, então, por conseguinte, escrevemos a equação de Schrödinger nuclear:

$$\hat{H}_n \psi_n(r_A) = E_n \psi_n(r_A) \quad 2.12$$

A resolução desta equação, pelo menos de forma aproximada, é necessária para a predição do espectro vibracional das moléculas.

A função $E_e(r_A)$ (Eq. 2.9) constitui a superfície da energia potencial sobre o qual os núcleos se movimentam, no entanto, a solução de $\psi_n(r_A)$ (Eq. 2.12) nos permite descrever a vibração, rotação e translação da molécula e E_n é a energia total da equação 2.10 dada pela aproximação BO que contém a energia eletrônica, vibracional, rotacional e de translação. Então, o objetivo é buscar a solução da equação de Schrödinger eletrônica (Eq. 2.8). Existem vários métodos para encontrar as possíveis soluções dessa equação e os de importância deste trabalho serão descritos a seguir.

2.4 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

A teoria dos orbitais moleculares (MO) é uma alternativa para ter uma visão da ligação. Todos os elétrons de valência têm uma influência na estabilidade da molécula. Além disso, a teoria MO considera que os orbitais atômicos (AOs) do nível de valência, deixam de existir quando a molécula se forma, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica. Esses novos níveis energéticos constituem uma propriedade da molécula como um todo e são chamados de *orbitais moleculares* [20].

A teoria do orbital molecular foi proposta por Friedrich Hund e Robert S. Mulliken em 1929. Orbital, é uma dedução matemática que define a região do espaço onde existe maior probabilidade de se encontrar elétrons e trata o movimento desses como uma função de onda (função de onda orbital) que não depende do movimento de outros. Os elétrons em um átomo estão distribuídos nos AOs possuindo tamanho e níveis energéticos diferentes (quanto mais afastado do núcleo, maior e mais energético é o orbital) e, em função disso, são subdivididos nos subníveis *s*, *p*, *d* e *f* [21].

A partir dessa teoria supõe-se que a função de onda de um elétron pode expressa como uma combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals – LCAO*) pertencentes a cada átomo da molécula (Eq. 2.13), ou seja,

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \dots + C_N\Psi_N = \sum_1^i C_N\Psi_N \quad 2.13$$

onde, *i* é o numero de AOs, Ψ é a função de onda do MO, Ψ_N são as do AOs e os termos C_N são coeficientes, assim, $|C_N|^2$ vem ser o peso de cada orbital atômico. Sabe-se que, a equação de Schrödinger para um átomo fornece uma função de onda, cujo quadrado corresponde à probabilidade de encontrar um elétron em um sítio específico. Com isso, os orbitais não têm fronteiras claramente definidas, conseqüentemente, a probabilidade de encontrar um elétron diminui gradualmente com a distância como mostra a figura 6.

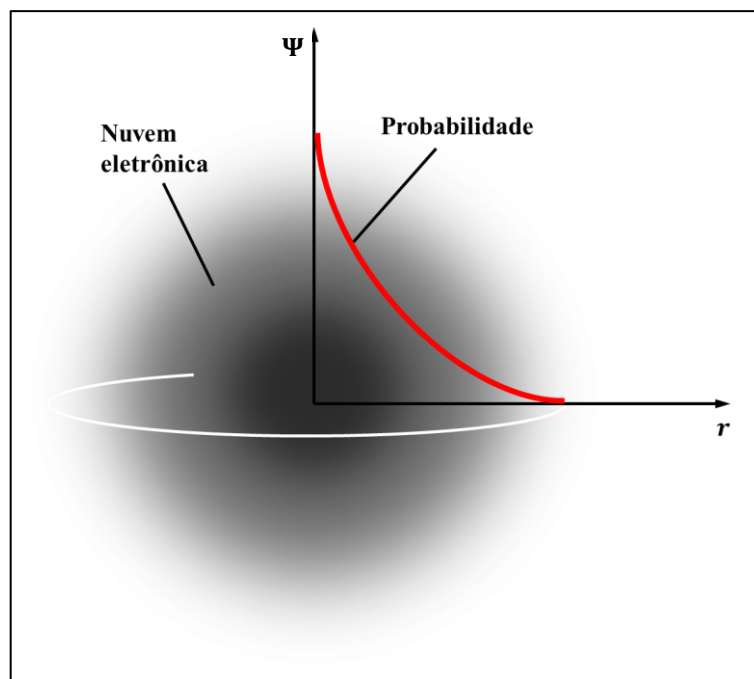


Figura 6 – Distribuições espaciais da densidade de probabilidade, diagrama usual de Ψ x r para o orbital 1s de um átomo [20].

2.5 MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Neste momento iremos descrever a metodologia o método de Hartree-Fock (HF). Esse método é baseado na teoria do MO e seu objetivo é determinar uma boa solução aproximada para a equação de Schrödinger. Uma vez que as maiorias dos métodos de cálculos de estrutura eletrônica baseiam-se nos princípios dessa metodologia ele é o ponto de partida para cálculos mais avançados, e ao descrever a DFT aproveitaremos alguns detalhes.

2.5.1 Produto de Hartree

As soluções analíticas da equação de Schrödinger são conhecidas para átomos com um elétron obtendo-se funções de onda precisas incluindo distâncias inter-eletrônica [16]. Porém, mesmo com a simplificação da aproximação de Born-Oppenheimer, a solução da equação de Schrödinger para sistemas multi-eletrônicos continua sendo complexa, principalmente pelo termo da energia potencial de repulsão entre elétron e elétron \hat{V}_{ee} (Eq. 2.6).

Para resolver de forma satisfatória este problema de repulsão inter-eletrônica Douglas Hartree utilizou a teoria do MO, pois, dessa forma, é possível transformar uma equação eletrônica, que é função das posições de N partículas, em N equações envolvendo as

coordenadas de somente um elétron, ou seja, monoelétrônicas. Para essa aproximação, Hartree assumiu que cada elétron do sistema molecular se move independentemente dentro de um orbital próprio e está sujeito a um campo médio gerado por outros elétrons [14]. Essa ficou conhecida como o modelo de partículas independentes ou aproximação de Hartree, em que, a função de onda total é aproximada por um produto de orbitais moleculares ortonormais, chamado produto de Hartree [22]. Então, Hartree propôs, em 1928, a construção da função de onda de um sistema de N elétrons como um produto de funções de onda monoelétrica dada por:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_1) \cdot \dots \cdot \chi_N(\mathbf{x}_N) \quad 2.14$$

onde, os χ 's são funções ortonormais das coordenadas espaciais e spin de um único elétron chamado *spin-orbital molecular*.

Elétrons têm números de spin $+1/2$ e $-1/2$, que indicada, respectivamente, “spin para cima”, representado por α , e “spin para baixo”, representado por β . As dependências com relação às partes espacial e de spin dos spin-orbitais moleculares podem ser separados escrevendo-se:

$$\chi_i(\mathbf{x}_i) = \varphi_i(\mathbf{r}_i)\alpha(i) \text{ ou } \chi_i(\mathbf{x}_i) = \varphi_i(\mathbf{r}_i)\beta(i) \quad 2.15$$

Onde, α e β são as funções de spin e os φ 's são funções somente das coordenadas espaciais de um elétron, chamados orbitais moleculares. Estas funções (Eq. 2.15) satisfazem as seguintes propriedades [14]:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \varphi_j(\mathbf{r}) \rangle &= \delta_{ij} \\ \langle \alpha(i) | \alpha(i) \rangle &= \langle \beta(i) | \beta(i) \rangle = 1 \\ \langle \alpha(i) | \beta(i) \rangle &= \langle \beta(i) | \alpha(i) \rangle = 0 \end{aligned} \quad 2.16$$

2.5.2 Correção de Fock

Partículas de spin semi-inteiro pertencem ao grupo dos férmions e possuem um comportamento bem particular. Dado que elétrons são férmions e possuem características

intrínsecas de antissimetria, a função de onda eletrônica, para refletir a esse comportamento, também deve representar estas características de alguma forma. Pois, quando existir uma troca de posições entre dois elétrons a função de onda eletrônica muda de sinal, caracterizando sua antissimetria, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad 2.17$$

A consequência direta desse fato é que o Princípio de Exclusão de Pauli, enunciado em 1925, diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico (mesmo spin-orbital) [23,24].

A função de onda total de um sistema de férmions deve ser antissimétrica na troca de coordenadas espaciais e de spin para algum par de partículas. Entretanto, Fock, em 1930, mostrou que o método de Hartree (Eq. 2.14) não leva em conta o princípio da antissimetria da função de onda exigida pelo princípio de exclusão de Pauli, tornando esta uma solução inadequada para o problema eletrônico [25]. Como a antissimetria é uma característica dos determinantes, uma forma convenientemente é expandir a função de onda eletrônica num conjunto completo de funções determinantes ortonormais:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{k=0}^{\infty} B_k \Phi_k(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad 2.18$$

onde, B_k são os coeficientes de expansão e Φ_k os determinantes de Slater, essa função foi proposta por Slater e por isso é conhecida como “determinante de Slater” [26]. Então, utilizando a característica dos determinantes, Fock [27], modificou o método, permitindo a inclusão da antissimetria na função de onda através dos determinantes de Slater [28,29], ou seja,

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad 2.19$$

onde χ 's são os spin-orbitais moleculares. Admitindo que os χ 's são ortonormais, o primeiro termo a direita da equação 2.19 é uma constante de normalização. Esse determinante considera N elétrons ocupando N spin-orbitais. Cada linha corresponde a um elétron, e cada coluna corresponde a um spin-orbital. Observa-se que todos os elétrons serão colocados em todos os spin-orbitais. Com isso, trocar as coordenadas de dois elétrons é equivalente a trocar

duas linhas do determinante, isto implica em uma inversão do seu sinal tornando a função de onda, portanto, antissimétrica. Por outro lado, se o determinante possui dois spin-orbitais moleculares iguais, corresponderia a duas colunas iguais, e, portanto, é automaticamente nulo garantindo a concordância com o Princípio de Pauli.

Podemos utilizar qualquer número de determinantes e obter uma solução exata, teoricamente, para a função de onda eletrônica (Eq. 2.18), através dos determinantes de Slater (Eq. 2.19). Porém, o número infinito de determinantes, onde, cada um é um produto antissimétrico de N spin-orbitais, presentes na equação 2.18 dificulta a obtenção da função eletrônica. Essa dificuldade pode ser contornada com a escolha, nessa equação, de um único determinante, ou seja, com $B_0 = 1$ e $B_k = 0$ para $k > 1$. Então, essa função eletrônica torna-se função de um único determinante de Slater:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \Phi_0 \quad 2.20$$

Este único determinante (Eq. 2.20) pode ser escolhido de forma ótima através do método variacional que trata-se de um princípio importante em Física e Química Quântica, não só porque permite obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger como também fornece um critério, o valor mínimo de energia. O mesmo afirma que, dada função de onda normalizada, Φ_0 , bem comportada e que satisfaz as condições de contorno do problema, pode mostrar que esta função admite que o valor esperado do operador Hamiltoniano para uma função de onda aproximada é sempre maior que a energia exata do estado fundamental correspondente a esse Hamiltoniano [16,19], ou seja,

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = E_0 \geq E_{\text{exata}} \quad 2.21$$

Em outras palavras, a função de onda aproximada conduz à menor energia E_0 . Se Φ_0 for a solução exata, para o Hamiltoniano, então teremos

$$\langle \Phi_{\text{exata}} | \hat{H} | \Phi_{\text{exata}} \rangle = E_{\text{exata}} \quad 2.22$$

Então, podemos dizer que a melhor função de onda, a mais próxima da solução exata, é aquela que conduz a um mínimo o valor médio do operador Hamiltoniano. Com a introdução do princípio variacional e da antissimetria, o método de Hartree passou a ser conhecido como o *Método de Hartree-Fock* (HF).

2.5.3 Equação de Hartree-Fock

A essência do método HF é combinar o princípio variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater e a energia E_0 (Eq. 2.21) é um funcional dos *spin-orbitais* χ_a ($a = 1, 2, \dots, N$) [30]. A solução na forma detalhada para obter a equação de Hartree-Fock foi colocada no Apêndice A.

Vale ressaltar que, o método de HF consiste em transformar uma equação eletrônica que é função das posições de N partículas em equações monoelétrica, ou seja, em N equações envolvendo as coordenadas de somente um elétron. Esta equação é conhecida como *equação canônica de Hartree-Fock* dada por:

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \epsilon_a\chi_a(1) \quad 2.23$$

Onde,

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_b^N [J_b(1) - K_b(1)] \quad 2.24$$

$\mathcal{F}(1)$ é chamado de *operador de Fock*, $J_b(1)$ o operador de Coulomb e $K_b(1)$ de operador de troca.

O operador de Coulomb representa o potencial médio gerado por um elétron no orbital b , dado por:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad 2.25$$

Ou seja, o potencial de dois-elétron $1/r_{12}$ sentido pelo elétron 1, e associada com a posição instantânea do elétron 2 é então substituído por um potencial de um-elétron, obtido pela média da interação $1/r_{12}$ do elétron 1 e elétron 2, sendo a integral realizada sobre todo o espaço de coordenadas de *spin* e espaciais. Note que a densidade de probabilidade $d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2$ entra como um peso nesta integral (Eq. 2.25). Quando somamos sobre todos os $a \neq b$ elétrons obtemos o potencial médio atuando sobre o elétron em χ_a originados de todos os outros $N - 1$ elétrons nos outros *spin-orbitais* [14,16].

Também o operador de troca, onde se faz a troca entre os elétrons do orbital b e do orbital em que o operador atua, é dado por:

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad 2.26$$

Este operador surge à natureza antissimétrica da função de onda e não tem uma interpretação clássica simples como o termo de Coulomb. Operar $K_b(1)$ sobre $\chi_a(1)$ envolve a “troca” do elétron 1 e do elétron 2 à direita do operador $1/r_{12}$ na equação 2.26, com respeito à equação 2.25, que definem como o operador de Coulomb atua sobre o *spin-orbital* $\chi_a(1)$. Diferente do operador de Coulomb, o operador de troca é um operador *não-local*, já que não há, associado a este operador, um potencial univocamente definido para cada \mathbf{x}_1 . O resultado da operação de $K_b(1)$ sobre $\chi_a(1)$ depende dos valores de χ_a sobre todo o espaço, não apenas do valor deste no ponto \mathbf{x}_1 [14,16].

A equação de Hartree-Fock (Eq. 2.23) pode parecer uma equação de autovalores. Porém, ela é melhor chamada de uma *pseudo-equação* de autovalores, uma vez que o operador de Fock tem uma dependência funcional, através dos operadores de Coulomb e troca, sobre as soluções χ_a desta equação. Sendo assim, as equações devem ser resolvidas de forma acoplada, através de aproximações sucessivas (solução iterativa). Ou seja, no final do processo iterativo os χ 's que são soluções da equação 2.23 devem ser os mesmos χ 's a partir dos quais se obteve o operador de Fock [30]. A equação de Hartree-Fock utiliza o método de campo auto-consistente (*Self Consistent Field – SCF*) e a aproximação algébrica LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbital*).

2.5.4 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

A equação de Hartree-Fock (Eq. 2.23) para sistemas de átomos e moléculas lineares pode ser resolvida de forma aproximada, numericamente, bem aceitável. Porém, para sistemas não lineares esse tipo de solução não é viável. Uma das sugestões mais importantes associada ao método HF, que tornou possível o cálculo de funções de onda *SCF* precisas, foi proposto por Roothaan em 1951. Ele apresentou uma abordagem matricial para a resolução da equação de HF [31]. Essa proposta consiste em expandir os orbitais espaciais φ_i como combinações lineares de um conjunto de funções conhecidas de um elétron, chamadas funções-base $\{\phi_v(\mathbf{r})\}$:

$$\varphi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_v(\mathbf{r}) \quad 2.27$$

onde k é o número de funções do conjunto e os C_{vi} 's são coeficientes a serem determinados.

Essas funções bases são construídas apenas nas coordenadas espaciais, orbitais moleculares, ou seja, é necessário eliminar as coordenadas de spin. De acordo com a notação usada aqui $\chi_1(1) \equiv \chi_1(\mathbf{x}_1)$ e $\varphi_1(1) \equiv \varphi_1(\mathbf{r}_1)$ definimos os operadores de Coulomb e de troca para camadas fechadas:

$$J_j(1)\varphi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \varphi_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_j(2) \right] \varphi_i(1) \quad 2.28$$

$$K_j(1)\varphi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \right] \varphi_j(1) \quad 2.29$$

e operador de Fock espacial para camadas fechadas fica:

$$f(1) = h(1) + \sum_j^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad 2.30$$

onde, no termo do operador de Coulomb o fator 2 se deve ao fato de que em cada orbital molecular coexistirem dois elétrons. O termo de troca não é dobrado porque só há interação de troca entre elétrons de spins paralelos.

Então escrevemos a equação de HF de moléculas de camadas fechadas em termos dos orbitais espaciais:

$$f(1)\varphi_i(1) = \epsilon_i\varphi_i(1) \quad 2.31$$

Esta equação tem um formato muito parecido com o da equação 2.23 só que envolve somente as partes espaciais.

Substituindo a expansão 2.27 na equação de HF 2.31, temos

$$f(1) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \quad 2.32$$

Multiplicando por $\phi_{\mu}^*(1)$ e integrando, temos

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \langle \phi_{\mu}(1) | f(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \langle \phi_{\mu}(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle \quad 2.33$$

Reescrevendo a equação 2.33 como

$$\sum_{v=1}^k F_{\mu v} C_{vi} = \epsilon_i \sum_{v=1}^k S_{\mu v} C_{vi} \quad 2.34$$

onde, $F_{\mu v}$ e $S_{\mu v}$ são os elementos da matriz de Fock e da matriz de superposição, respectivamente, dados por:

$$F_{\mu v} = \langle \phi_{\mu}(1) | f(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle \quad 2.35$$

e

$$S_{\mu v} = \langle \phi_{\mu}(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle \quad 2.36$$

Podemos escrever a equação de Roothaan (Eq. 2.34) em uma forma mais compacta, na forma matricial,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad 2.37$$

Sendo ϵ uma matriz diagonal que contém as energias orbitais: $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$. Essa equação matricial 2.37 é comumente chamada de equação de Hartree-Fock-Roothaan. Para estudos mais aprofundado o leitor deve consultar as referências [14,16,19,30].

2.6 CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

A base de toda a aproximação de Hartree-Fock, até o momento, é a teoria do orbital molecular. Embora este tratamento seja apropriado para descrever o estado fundamental de muitos sistemas moleculares, este procedimento não considera a correlação eletrônica. Esta refere-se à interação entre elétrons em um sistema quântico e está associada ao fato da não independência entre os mesmos.

A função de onda antissimétrica geral deve ser escrita em termo de um conjunto completo de determinantes de Slater. Porém, o método HF utiliza um único determinante para tratar a função de onda que descreve o sistema molecular [32,33]. Com isso, a correlação entre elétrons e spin não paralelos não é considerada. Então, há uma perda, na aproximação HF, de uma pequena parte da energia total, mesmo com o melhor determinante de Slater.

Dentro desta aproximação, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo chamado potencial auto-consistente, que considera suas interações com outros elétrons através de uma média, mas os detalhes de interações entre cada par de elétrons não estão sendo considerados,

ou seja, as interações eletrônicas perdem suas características e são tratadas por uma interação média auto-consistente. Por outro lado este erro é característico do método variacional, assim, a energia de correlação é convenientemente definida como a diferença entre a energia exata (não-relativística) e a da HF, é escrita como:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad 2.38$$

onde, E_{exata} é a energia exata não relativística do sistema e E_{HF} é a energia obtida pelo método HF. A correlação eletrônica é considerada dentro do método HF através da troca eletrônica ou correlação de Fermi ou "buraco" de Fermi, cuja função é descrever a correlação entre elétrons com spins paralelos. Isto evita que dois elétrons com spins paralelos se encontrem na mesma região do espaço [16]. Apesar da energia de correlação ser frequentemente pequena em comparação a energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irrealistas. A obtenção da energia de correlação de forma sistemática é consequentemente a descrição correta do processo físico e químico e o desafio central dos cálculos “*ab initio*” atômicos e moleculares para o estado estacionário [30].

Entre os vários métodos utilizados para a obtenção da energia de correlação, conhecidos em geral como métodos pós-HF, encontram-se os métodos de Interação de Configurações (*Configuration Interaction* ou *CI*) e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos. Outra opção é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o qual é o método central de pesquisa deste trabalho e será apresentado a seguir (tópico 2.7), onde a energia eletrônica é obtida sem passar pelo método de HF, porém, sua formulação vigente (Kohn-Sham) use também o conceito de orbitais.

2.7 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

O método *ab initio* descrito na seção 2.5, o método Hartree-Fock, consiste em descrever um sistema de muitos elétrons através de processos aproximativos que torna o problema significativamente mais simples [19]. O fundamento principal dessa metodologia é usar uma função de onda para obter as propriedades e ser capaz de descrever o sistema. Desse modo, toda as informações do sistema está depositada nessa função. No entanto, existe uma certa limitação computacional para se tratar com precisão sistemas muito grandes, uma maneira para se reduzir essa limitação seria diminuir o número de coordenadas de integração.

A função de onda de N elétrons depende de $3N$ coordenadas (x, y, z de cada elétron) mais a parte de spin. A densidade eletrônica depende somente de três coordenadas (x, y, z), independentemente do número de elétrons, ou seja, enquanto a complexidade de função de onda aumenta com o número de elétrons, a densidade eletrônica tem sempre o mesmo número de variáveis.

A tentativa de se utilizar a densidade eletrônica como variável básica, possivelmente pela primeira vez, iniciou-se com Drude em 1900 quando aplicou a teoria dos gases a um metal para desenvolver sua teoria sob condução térmica e elétrica [34], apenas 3 anos depois da descoberta do elétron por Thomson que teve amplo e imediato impacto nas teorias das estruturas da matéria. Posteriormente, o modelo Thomas-Fermi de 1927, que proporcionou uma sensível melhora ao modelo apresentado por Drude-Sommerfeld [35], utilizou-se de argumentos estatístico para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e desenvolver o funcional de energia. Em seguida, o modelo Thomas-Fermi ficou conhecido como Thomas-Fermi-Dirac ao incluir, em adição, a energia de troca para um gás de elétrons desenvolvido por Dirac, dado por

$$E_{TFD}(\rho) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad 2.39$$

A equação 2.39 corresponde ao funcional de energia exato da densidade eletrônica de Thomas-Fermi-Dirac, onde os termos da equação correspondem à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial Coulombiano e à energia de troca, respectivamente [30].

Passos importantes foram dados por Slater na década de 1950. Porém, foi somente em 1964, com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn [36] que o uso da densidade eletrônica foi legitimada, demonstrando, pela primeira vez, que a densidade eletrônica determina de forma unívoca todas as propriedades do estado fundamental de um sistema, colocando assim a teoria de Thomas-Fermi-Dirac num patamar exato.

Nesses teoremas Hohenberg e Kohn (HK) fornecem os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade moderna (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) em dois teoremas os quais estão descritos de forma detalhada no Apêndice B. Porém, faltou aos autores estabelecer como calcular o funcional $E_{TFD}(\rho)$. Então, em 1965, Kohn e Sham [37] propuseram uma forma de fazer calculo usando a DFT desenvolvendo uma abordagem semelhante à de Hartree-Fock. A mais comum implementação do DFT foi através do método

Khon e Sham para o desenvolvimento de equações auto-consistentes, incluindo efeitos de troca e correlação.

O desenvolvimento da metodologia computacional da DFT leva invariavelmente as equações matemáticas semelhante às encontradas no método de Hartree-Fock-Roothaan. No entanto, os resultados obtidos via DFT devem ser discutidos nos conceitos da Teoria do Funcional da Densidade. E a grande vantagem deste método além de reduzir o custo computacional é o fato de incluir os efeitos de correlação eletrônica.

2.7.1 Equações de Kohn-Sham

A ideia central da DFT é descrever um sistema de interação entre as partículas por meio da densidade eletrônica ρ e não por meio da função de onda. Então, a partir da aproximação de Born-Oppenheimer com o Hamiltoniano puramente eletrônico 2.6 podemos escrever o funcional de energia como:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad 2.40$$

Um método para encontrar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental de um sistema sem ter que minimizar o funcional da equação B11, que é um problema extremamente difícil, foi proposto por Kohn e Sham [37]. Consideraram um sistema de referência fictício, existindo apenas partículas independentes usando um sistema de partículas que não interagem. Eles introduziram o conceito de um sistema de referência de partículas independentes, em 1965, e reescreveram a equação B.8 mostrando que a energia eletrônica do estado fundamental exata, $E[\rho]$, de um sistema de N elétrons pode ser escrita como:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(r_1) \nabla^2 \varphi_i(r_1) d(r_1) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad 2.41$$

ou com a notação:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 2.42$$

Na equação 2.41, o primeiro termo a direita é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem ($T_s[\rho]$), o segundo termo é potencial de repulsão

elétron-elétron de Coulomb ($J[\rho]$), o terceiro é o potencial externo ($U[\rho]$) e o último é funcional da energia de troca-correlação ($E_{xc}[\rho]$). Eles ainda, nessa equação, reescreveram o funcional da equação B.10 definindo um novo funcional dado por:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 2.43$$

Com isso, podemos escrever a energia da equação 2.42 como:

$$E[\rho] = G[\rho] + J[\rho] + U[\rho] \quad 2.44$$

Neste método é feita uma aproximação indireta para o funcional de energia cinética

$$T_c[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] \quad 2.45$$

onde o termo $T[\rho]$ representa a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem e $T_c[\rho]$ representa, para o estado fundamental, o efeito causado na energia cinética entre a densidade eletrônica da molécula e de uma densidade eletrônica de mesma intensidade de um sistema de referência de elétrons não-interagentes (os subscritos s e c significam, respectivamente, simples partícula e correlação) [16].

É importante observar que, $T_s[\rho]$ não é escrito exatamente como um funcional da densidade, porém é facilmente expresso em termos de orbitais simples de uma partícula $\varphi_i(\mathbf{r}_1)$ (Eq. 2.41) do sistema não-interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r}_1)$. Como todos os φ_i são funcionais da densidade eletrônica, a energia cinética de um sistema de partículas não-interagentes é um funcional implícito da densidade, ou seja, $T_s[\rho] = T_s[\{\varphi_i[\rho]\}]$ depende diretamente do conjunto de todos os orbitais ocupados φ_i e indiretamente da densidade eletrônica.

Kohn e Sham, também incorporaram uma aproximação indireta para o funcional de energia de repulsão inter-eletrônica sofrida quando os elétrons da molécula estão envolvidos por uma distribuição contínua de carga de densidade ρ . Esse funcional é dado por:

$$V_c[\rho] \equiv V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad 2.46$$

Substituindo os termos representados pelas equações 2.83 e 2.84 na equação 2.78 obtém-se a equação 2.41 ou 2.42. Então, o funcional da energia de troca-correlação é dado por:

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + V_c[\rho] \quad 2.47$$

Assim, $E_{xc}[\rho]$ inclui não só o termo de interação elétron-elétron não-clássica (troca e correlação) mas também a parte residual da energia cinética e vale ressaltar que os funcionais $T_c[\rho]$ e $V_c[\rho]$ não são conhecidos [16,30].

Possuindo a expressão para a energia e utilizando o princípio variacional estabelecido por Hohenberg e Kohn (Apêndice B), podemos realizar o processo de minimização da equação 2.42 de forma similar como foi realizado no método Hartree-Fock na seção 2.5.3. Porém, $T_s[\rho]$ é um funcional dos orbitais de uma partícula, logo, não podemos minimizar diretamente o funcional energia (Eq. 2.42) em relação à densidade eletrônica. Em geral, emprega-se um esquema sugerido por Kohn e Sham para realizar esta minimização de uma forma indireta. Para isto escrevemos a minimização do funcional energia como:

$$\frac{E[\rho]}{\delta\rho(r)} = \frac{T_s[\rho]}{\delta\rho(r)} + \underbrace{\frac{J[\rho]}{\delta\rho(r)}}_{v_j(r)} + \underbrace{\frac{U[\rho]}{\delta\rho(r)}}_{v(r)} + \underbrace{\frac{E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)}}_{v_{xc}(r)} = 0 \quad 2.48$$

onde $v_j(r)$ é o potencial de Coulomb, $v(r)$ é o potencial externo no qual os elétrons estão se movendo e o termo $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca-correlação que não é conhecido porém é muito menor do que os termos conhecidos. Espera-se que aproximações razoavelmente simples para $E_{xc}[\rho] = v_{xc}(r)$ forneçam bons resultados para a energia eletrônica do estado fundamental.

O termo

$$v_{xc}(r) = \frac{E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)} \quad 2.49$$

é um dos mais importantes, pois contém o funcional da energia de troca-correlação que representa a correlação eletrônica na DFT, então, a precisão do cálculo de propriedades moleculares dependerá da escolha de uma boa aproximação para $E_{xc}[\rho]$.

Fazendo

$$v_{ef} = v_j(r) + v(r) + v_{xc}(r) \quad 2.50$$

onde v_{ef} é o potencial efetivo, logo, a equação 2.48 pode ser escrita como

$$\frac{E[\rho]}{\delta\rho(r)} = \frac{T_s[\rho]}{\delta\rho(r)} + v_{ef} \quad 2.51$$

É possível utilizar-se um sistema de referência de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, segundo Kohn e Sham,

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef} \quad 2.52$$

O operador H_{KS} é conhecido como o Hamiltoniano de Kohn-Sham (KS) e para obter-se a função de onda do estado fundamental, Ψ_{KS} , desse sistema de referência de elétrons que não interagem, descrito por esse Hamiltoniano, utiliza-se a mesma aproximação do método Hartree-Fock. Ou seja, a função de onda também será aproximada por um determinante de Slater:

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad 2.53$$

Portanto, podemos calcular a densidade de um sistema interagente de muitos corpos em um potencial $v(r)$, com resolução das equações de um sistema não interagente no potencial $v_{ef}(r)$. As propriedades deste sistema auxiliar são obtidas com a seguinte equação de Schrödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad 2.54$$

sendo φ_i conhecidas como funções orbitais de KS e são autofunções do Hamiltoniano H_{KS} com energia ε_i . A relação deste sistema hipotético e o sistema real está nos orbitais que reproduzem a seguinte densidade $\rho(r)$ desse último [30].

$$\rho(r) \equiv \rho_s(r) = \sum_i^N 2|\varphi_i(r)|^2 \quad 2.55$$

As equações 2.49, 2.50 e 2.54 são conhecidas como equações de KS, que substituem o problema de minimizar a energia $E[\rho]$ pelo problema de resolver uma equação de Schrödinger de um elétron de um sistema não interagente.

Essas equações são resolvidas de forma iterativa através de um procedimento SCF. Inicialmente atribuímos um valor para densidade eletrônica, com este calculamos o potencial efetivo v_{ef} e posteriormente a equação diferencial para $\varphi_i(r)$. Da mesma forma que o método

HF os orbitais φ_i são submetidos a uma expansão de um conjunto de funções bases. Com os valores de φ_i obtemos uma nova densidade e reiniciamos o processo até que uma convergência seja obtida. A partir da convergência utilizamos a densidade eletrônica para determinar a energia total do sistema em função dos autovalores de energia do sistema não interagente dado por

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad 2.56$$

É importante observar que, os autovalores de energia E do sistema não-interagentes são objetos artificiais, sem significado físico, pois são autovalores de uma equação auxiliar de Schrödinger cujos orbitais produzem uma densidade correta. Portanto, nas equações de KS, apenas as densidades possuem significado físico.

2.7.2 Funcionais de Troca e Correlação

Todos os termos de energia da equação 2.42 possuem uma expressão analítica, exceto o de troca-correlação. Como visto na seção 2.7.1, não é conhecida a expressão analítica para $E_{xc}[\rho]$, então, busca-se uma forma aproximada para esse termo. Ou seja, as falhas na descrição de sistemas moleculares utilizando a DFT são geralmente atribuídas a essa aproximação.

Várias técnicas diferentes têm sido desenvolvidas, e existem na literatura, para obter formas aproximadas para o funcional $E_{xc}[\rho]$. De acordo com Ziegler [42], os funcionais de troca-correlação foram classificados em três gerações. A primeira geração são dos funcionais baseados na Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation – LDA*). A segunda geração é usualmente denominada Aproximação do Gradiente Generalizada (*Generalized Gradient Approximation – GGA*) e faz uso da densidade eletrônica e de seu gradiente. E a terceira, faz uso de funcionais híbridos, contém em suas formulações funcionais GGA de troca e correlação que inclui uma contribuição vinda do método Hartree-Fock. Será descrito explicitamente apenas funcionais usados na pesquisa deste trabalho.

A alternativa mais simples é a LDA, onde se assume que há uma pequena variação da densidade podendo ser tratada como uma gás uniforme de elétrons. Essa aproximação envolve o funcional de troca de Dirac baseado no modelo atômico de Thomas-Fermi-Dirac [43]. Nesse modelo a energia de troca-correlação pode ser escrita como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad 2.57$$

onde ε_{xc} é a energia de troca-correlação por partícula de um gás uniforme. Esse termo pode ser separado de acordo com suas contribuições, a de troca e de correlação, como

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad 2.58$$

A LDA considera apenas sistemas de camadas fechadas, ou seja, um sistema onde todos os elétrons estão emparelhados. Porém, se tivermos tratando de um sistema de camadas abertas, no qual existe um número desigual de elétrons α e β , torna-se necessário levar em conta a densidade de *spin*. Então a LDA é estendida para casos não restritos à Aproximação Local da Densidade de *spin* (*Local Spin-Density Approximation – LSDA*), assim,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) \quad 2.59$$

Com a notação da equação 2.59, a equação 2.57 fica

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad 2.60$$

A LSDA dá melhores resultados que a LDA. Enquanto que na LDA os elétrons com spins opostos emparelhados um com o outro tem o mesmo orbital KS espacial a LSDA permite que tais elétrons tenham diferentes orbitais KS espaciais.

Um funcional para um gás de elétrons uniforme, muito utilizado, frequentemente referenciado como correlação de LSDA, é o de Vosko, Wilk e Nusair de 1980 (VWN) [44], parametrizado através do método Monte Carlo, para descrição da densidade eletrônica com suas respectivas interações e correlações, dado por:

$$E_c^{VWN} = \ln\left(\frac{r}{F(\sqrt{r})}\right) + \frac{2b}{\sqrt{4c-b^2}} \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{4c-b^2}}{2\sqrt{r}+b^2}\right) - \frac{bx_0}{F(x_0)} \left[\frac{\sqrt{r}-x_0}{F(\sqrt{r})} + \frac{2(b-2x_0)}{\sqrt{4c-b^2}} \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{4c-b^2}}{2\sqrt{r}+b^2}\right) \right] \quad 2.61$$

onde $F(x) = x^2 + bx + c$ e os parâmetros x , b e c são ajustados experimentalmente e são diferentes para sistemas polarizados e não polarizados [45,46].

Por muitos anos os conceitos da aproximação LDA foi a única disponível para E_{xc} e a LSDA certamente era uma aproximação insuficiente. Uma forma de corrigir essas aproximações seria de usar uma informação adicional sobre a densidade eletrônica considerando a não-homogeneidade da densidade eletrônica real, pois a nuvem eletrônica não se distribui de forma uniforme. Isso pode ser feito expandindo a densidade eletrônica através de uma expansão generalizada dos gradientes, que é a segunda geração, dado por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 2.62$$

sendo f_{xc}^{GGA} uma função que pode ser separada em duas contribuições distintas, como no caso anterior:

$$f_{xc}^{GGA} = f_x^{GGA} + f_c^{GGA} \quad 2.63$$

Existem vários funcionais do tipo GGA, que diferem entre si na escolha da função $f_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$. Estes funcionais podem ser obtidos ajustando alguns parâmetros a dados experimentais de *moléculas testes* selecionadas. Os mais populares destes funcionais de uso corrente, com a densidade corrigida pelo gradiente, são aqueles desenvolvidos por Becke de 1988 (B88) para a troca [47], Perdew para a correlação [48], Perdew e Wang de 1986 (PW86) [49], que desenvolveram funcionais de troca e correlação que não contêm parâmetros experimentais, e o de Lee, Yang e Parr (LYP) também para correlação [50].

A forma explícita do funcional de troca B88 é dada por:

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - d \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6d\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r} \quad 2.64$$

em que

$$\begin{cases} E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \left[(\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} \right] d\mathbf{r} \\ \chi_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{(\rho^\sigma)^{4/3}} \\ \sinh^{-1} = \ln \left[x + \sqrt{x^2 + 1} \right] \end{cases} \quad 2.65$$

e $d = 0,0042 u. a.$ é um parâmetro semi-empírico determinado ajustando as energias de troca HF para vários átomos.

A terceira geração é dos funcionais híbridos que mistura o funcional de energia de troca do método Hartree-Fock com os funcionais de troca-correlação de GGA. Um exemplo é

o funcional híbrido popular B3LYP, contendo um termo de troca desenvolvido por Becke, um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr e ainda possui três parâmetros semi-empíricos (número 3). O funcional B3LYP é definido como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad 2.66$$

onde $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ são os parâmetros obtidos empiricamente por Becke.

O funcional híbrido, também usado neste trabalho, com meia troca de Becke e meia troca de Hartree-Fock e o termo de correlação LYP, ou seja, Beck-Half-and-Half-LYP (BHandHLYP), com os parâmetros de 0,5, é dado por:

$$E_{xc}^{BHandHLYP} = 0,5E_x^{LSDA} + 0,5E_x^{HF} + 0,5E_x^{B88} + E_c^{LYP} \quad 2.67$$

A DFT é uma ferramenta universal no estudo da estrutura eletrônica e sua grande vantagem é a implementação computacional eficiente possibilitando sistemas complexos serem razoavelmente bem descritos.

2.8 FUNÇÕES BASES

Os métodos HF e DFT utilizado nesta dissertação além de outros métodos quântico-mecânicos necessitam de uma boa aproximação para os orbitais moleculares. Como na seção 2.5.4, Roothaan [31] apresentou os orbitais como uma combinação linear de um conjunto de funções conhecidas de um elétron. Dessa forma os orbitais moleculares são expandidos como:

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad 2.68$$

onde, podemos chamar φ_i de base, ϕ_{ν} de funções-base, k é o número de funções do conjunto e os $C_{\nu i}$'s são coeficientes a serem determinados. Para se obter um resultado exato a base precisa ser completa, porém um conjunto de funções-base infinito não é praticável computacionalmente. Então, o número dessas funções pode influenciar na qualidade dos resultados.

Para executar cálculos moleculares é comum usar conjuntos de funções-base centradas em cada núcleo atômico, sendo, conhecido como Orbitais do Tipo Slater (*Slater Type*

Orbitals – STO). Estes, representa um decaimento exponencial com a distância a partir do núcleo possuindo a forma:

$$\phi_v^{STO} = Nx^l y^m z^n e^{-\xi r} \quad 2.69$$

onde, N é uma constante de normalização, os parâmetros l , m e n definem o momento angular $L = l + m + n$ e $r = \sqrt{x + y + z}$. O expoente ξ define as característica dos orbitais, ou seja, quando ξ for grande significa uma função localizada (contraída) e para ξ de valor pequeno significa uma função difusa.

Para sistema multi-eletrônico o uso dos STO exige grandes demandas computacionais na resolução das complexas integrais que surgem. Então, com objetivo de facilitar e aumentar a velocidade da resolução das integrais, é preferível utilizar um conjunto de funções-base conhecido como Orbitais do Tipo Gaussiano (*Gaussian Type Orbitals – GTO*), proposto por Boys em 1950 [51]. Uma função gaussiana decai com o quadrado da distância do núcleo atômico e têm a seguinte forma:

$$\phi_v^{GTO} = Nx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad 2.70$$

α é uma constante relacionada com a extensão radial.

As funções gaussianas são as mais utilizadas em cálculos moleculares, porém, elas falham na descrição de regiões afastadas e próximas do núcleo. Então, corrige-se essas falhas aumentando os GTO para descrever adequadamente o sistema. Consequentemente, para alcançar a mesma precisão é necessário mais GTO do que STO, mesmo assim, há maior rapidez nos cálculos GTO. As funções Gaussianas, por exemplo, do tipo $1s$, $2p_x$, $2p_y$ e $3d_{xy}$ é dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} g_{1s}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha r^2} \\ g_{2p_x}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\alpha r^2} \\ g_{2p_y}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{4}} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{3d_{xy}}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{4}} xy e^{-\alpha r^2} \end{array} \right. \quad 2.71$$

Essas funções (Eq. 2.71) são chamadas de *primitivas* e suas combinações usadas para formar as funções-base, chamadas de *contraídas*, e assim formar a base (Eq. 2.68). Uma contração tem a seguinte forma:

$$\phi_v^{GTO} = \sum_{p=1}^L d_{pv} g_p(\alpha_{pv}, \mathbf{r}) \quad 2.72$$

onde α_{pv} e d_{pv} são, respectivamente, os expoentes e coeficientes de contração e L é o comprimento da contração [14]. Com a equação 2.72 na 2.68, portanto, podemos escrever a base (orbital molecular) como:

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} \left[\sum_{p=1}^L d_{pv} g_p(\alpha_{pv}, \mathbf{r}) \right] \quad 2.73$$

Nos últimos 40 anos foram desenvolvidos vários tipos de funções de bases contraídas tais como bases mínimas, bases *split-valência* de Pople, bases contraída de *Huzinaga-Dunning* (D95), bases DZ [4s2p] de *Dunning*, bases ANO (*Atomic Natural Orbital*) de *Almlöf*, bases cc (*correlation-consistent*) de *Dunning*, entre outras [52].

Com a diversidade de bases propostas, depende da natureza do trabalho a escolha da base adequada a usar. Existem bases com ótima precisão, porém exige uma grande demanda computacional não sendo viável a alguns pesquisadores. E, qualquer um pode criar sua própria base, sendo necessário para isso somente usar técnicas de construção de base [53].

Sabe-se que o orbital, atômico e/ou molecular, é a região com maior densidade de probabilidade de encontrar elétrons e que, principalmente para sistema multi-eletrônico, há uma distorção na nuvem eletrônica. Com isso, em cada ponto do espaço existe uma determinada densidade de probabilidade, então, necessita-se adicionar funções gaussianas específicas, denominadas *funções de polarização*, para descrever as deformações nos orbitais. Estas, adicionam, por exemplo, para átomos leves (Hidrogênio e Hélio), que tem orbital *s*, contribuição do orbital *p* e para o átomo Lítio o orbital *p* passa a ter contribuição do orbital *d*. Ou seja, as funções de polarização acrescentam orbitais do tipo *p* para átomos leves e do tipo *d* para átomos pesados.

Também, precisa-se descrever regiões distantes dos núcleos. Para esse caso, adiciona-se funções gaussianas do mesmo tipo das já existentes na região de valência, porém com o

expoente menor, chamadas de *funções difusas*. Essas, são usadas para melhorar sistemas de densidades eletrônicas a longa distância, mesmo sendo pequena, pode torna-se apreciável.

Bases de Pople [54] descrevem os orbitais de caroço (orbitais mais internos) usando funções contraídas e surgem dois conjuntos para orbitais de valência, os de valência interna e externa. Um exemplo muito comum é aplicado ao átomo de carbono, a partir da sua distribuição eletrônica classifica-se:

$$\begin{array}{l} 1s \rightarrow \text{caroço} \\ 2s \rightarrow \text{interna} \\ 2p \rightarrow \text{externa} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1s \\ 2s \\ 2p \end{array}} \right\} \text{valência}$$

Essas funções são chamadas de *split-valence* e foram desenvolvidas por Pople e colaboradores e também organizadas de forma mais prática, $N_1 - N_2 N_3 G$. O hífen divide a função em dois conjuntos, onde, N_1 é o número de funções primitivas utilizadas para descrever os orbitais de caroço, N_2 e N_3 são para os orbitais de valência.

Como exemplo, a base **6 – 31G**, contém, um conjunto de 6 Gaussianas primitivas formando uma Gaussina contraída para os orbitais mais internos e para camada de valência 2 funções-base, com 3 primitivas e outra apenas com 1. Reescrevendo essa base como **6 – 31G***, o símbolo * significa que funções de polarização de simetria d foram adicionados aos átomos pesados. E, a base **6 – 31 + G*** têm todas as classificações da anterior, porém a inclusão do símbolo + indica que funções difusas do tipo s e p foram adicionadas aos átomos pesados. Se na base for incluído os símbolos **, que podem ser trocados por (d, p) , significa que além de funções de polarização de simetria d aos átomos pesados adiciona-se, também, funções de polarização de simetria p aos átomos leves. No caso de + +, indicam que além de funções difusas do tipo s e p adicionadas aos átomos pesados também é adicionadas funções difusas do tipo s aos átomos leves.

Uma base com todas essas qualidades usada para a pesquisa neste trabalho foi a **6 – 311 + +G(d, p)**. Outra, também usada para a pesquisa foi uma base de *Dunning* [55], **aug – cc – pVDZ**, onde *aug* significa aumentadas (*augmented*), *cc* consistente de correlação (*correlation-consistent*), p polarização, *VDZ* *valence double-zeta*. Essa função já inclui função difusa e leva em consideração que os orbitais de caroço não sofrem tanta influência nas ligações químicas, sem necessidade de aumentar o número de funções para esses, pois essas ligações ocorrem entre os orbitais de valência. Com isso, a proposta dessa função é dobrar o número de funções contraídas dos orbitais de valência (*VDZ*). A qualquer conjunto maior que a *double-zeta* dá-se o nome de conjunto estendido. Como exemplo,

aug – cc – pVTZ (triple-zeta), *aug – cc – pVQZ*, etc. Mais detalhes sobre as funções base na referência [14].

2.9 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

Quando moléculas, átomos ou íons aproximam-se uns dos outros eles podem reagir ou interagir. Uma reação química por definição requer que ligações químicas sejam quebradas e/ou formadas. Usualmente as energias envolvidas neste processo variam entre 50 e 100 *kcal/mol*. Uma interação química significa que as moléculas se atraem ou se repelem entre si, sem que ocorra a quebra ou formação de novas ligações químicas. Estas interações são frequentemente chamadas de *interações não covalentes*, *interações intermoleculares* ou *Forças de van der Waals*. As energias envolvidas em tais tipos de interações são muito menores que aquelas envolvidas em processos reativos, variando usualmente entre 0,5 a 10 *kcal/mol* [56].

Devido a propriedade de eletronegatividade os átomos mais eletronegativos atraem com maior intensidade elétrons de uma ligação covalente e, átomos menos eletronegativos atraem com menor intensidade. Se dois átomos, por exemplo, tiverem a mesma eletronegatividade podemos dizer que a distribuição eletrônica é *homogênea*. E se tiverem uma diferença de eletronegatividade a distribuição eletrônica é *heterogênea*.

A maior concentração de elétrons fica em volta do elemento mais eletronegativo ocasionando a formação de um pólo negativo e, conseqüentemente, com a menor concentração de elétrons no outro elemento há formação de um pólo positivo. Então dizemos que a molécula é polar. Também, podemos dizer que uma ligação polar tem um *momento de dipolo*, onde, podemos defini-lo como um vetor de atração de elétrons em função da eletronegatividade, ou seja, quanto maior for a diferença de eletronegatividade, maior será o momento de dipolo da ligação polar [56,57]. Interações desse tipo são conhecidas como *dipolo-dipolo* podendo ser chamada de *dipolo-permanente*, onde o pólo positivo de uma molécula liga-se com o pólo negativo de outra.

Uma molécula poliatômica (constituída por mais de dois átomos) é apolar quando a soma vetorial dos momentos dipolares das várias ligações é igual a zero. Isto significa que o conjunto das ligações entre os seus átomos se distribui regularmente no espaço e, conseqüentemente, a nuvem eletrônica global da molécula é simétrica. Um exemplo de molécula simétrica apolar é a molécula CH_4 [58]. A sua geometria tetraédrica permite que o momento dipolar resultante se anule. Outro exemplo é a molécula de CO_2 , onde, a ligação do

carbono com o oxigênio é polar, uma vez que o oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono. Como a molécula de CO_2 tem duas ligações polares, ela é uma molécula apolar, pois, a somatória dos momentos dipolares é nulo [57,58].

As presenças de moléculas que tem dipolos permanentes podem distorcer a distribuição de carga elétrica em outras moléculas vizinhas, mesmo as que não possuem dipolos (apolares) através de uma polarização induzida, sendo chamada de *dipolo induzido* [56].

O resfriamento de um gás diminui a intensidade das vibrações moleculares, fazendo com que as forças de atração intermolecular (Forças de van der Waals) sejam mais intensas, prevalecendo a atração à vibração, ocorrendo a liquefação do gás [57]. A baixa capacidade de moléculas apolares se atraírem entre si fez com que fosse tão difícil liquefazer átomos do gás nobre hélio (He). Por ser altamente simétrico as forças atuantes neste elemento são muito fracas. Ele se liquefaz a 4,3 graus acima do zero absoluto, a vibração dos átomos se torna tão pequena, a ponto de uma fraca força de atração intermolecular do Hélio ser mais significativa, ocorrendo a sua liquefação. Então, mesmo sendo apolar, existe alguma força de atração no gás hélio do contrário não poderia ser liquefeito. Nos demais gases presentes na natureza sua distribuição de cargas é menos simétrica que no hélio, as forças de van der Waals são maiores ocasionando uma liquefação em temperaturas maiores [58,59].

A natureza destas forças requer a mecânica quântica para sua correta descrição e foi primeiramente reconhecida pelo físico polonês Fritz London, que relacionou-as com o movimento eletrônico nas moléculas. London mostrou que, há uma força de atração entre duas moléculas mesmo que nenhuma possua um momento de dipolo permanente [60,61]. Quando compostos apolares interagem, o movimento constante dos elétrons pode criar uma assimetria de carga induzindo outra molécula vizinha a fazê-lo também (em sentido contrário) criando assim uma atração muito fraca que pode ser vista como uma interação dipolo induzido-dipolo induzido. Estas forças são conhecidas como *forças de dispersão de London* ou *forças de London*, e estão presentes em todas as moléculas apolares e, algumas vezes, mesmo entre moléculas polares. Este tipo de força está presente em todo tipo de sistema molecular, mas torna-se aparente somente quando as outras interações intermoleculares não estão presentes [61,62].

Outro tipo de interação intermolecular ou forças de van der Waals são as ligações de hidrogênio, antigamente chamadas de ponte de hidrogênio, é considerada a interação mais forte dentre as interações fracas. Podem ser definidas como uma interação atrativa entre duas moléculas ou até mesmo parte da mesma molécula. Porém, ao menos uma delas deve ter um átomo eletronegativo e um hidrogênio ligados covalentemente de modo que este último tenha

uma interação intermolecular com outra molécula ou parte da mesma [63,64]. Como exemplo das interações envolvendo o hidrogênio temos a propriedade bem conhecida como a tensão superficial da água, onde, alguns insetos podem andar sobre ela, como se tivesse uma membrana em sua superfície.

As ligações de hidrogênio que se estabelecem com átomos muito eletronegativos como oxigênio (O), nitrogênio (N) e flúor (F) são chamadas de *ligações de hidrogênio convencionais* [8,65,66]. Por exemplo, um sistema $X - H \cdots Y$, onde X e Y são os átomos eletronegativos, $X - H$ caracteriza uma ligação doadora de prótons com o terminal positivo de hidrogênio e Y a molécula aceitadora de prótons com o sítio eletronegativo. Os dois sítios fazem com que os elétrons de Y sejam atraídos na direção do hidrogênio de $X - H$. Porém verificou-se que, podem surgir ligações de hidrogênio como $C - H \cdots Y$, $X - H \cdots C$, $X - H \cdots \pi$ e, ainda, $C - H \cdots C$ as quais são classificadas como *ligações de hidrogênio não-convencionais* [8,67].

Contudo essas forças intermoleculares têm origem eletrônica surgindo de uma atração eletrostática entre as nuvens eletrônica e núcleos dos átomos. Alguns autores tendem a chamar as interações entre moléculas pelos respectivos tipos de ligações. Porém, a tendência é usar *ligação* ou *forças de van der Waals* como sinônimo de todas as forças intermoleculares, de um modo geral.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo apresentaremos as análises teóricas a respeito das mudanças nas propriedades estruturais, energéticas, elétricas e espectroscópicas aumentando o número do Dióxido de Carbono (CO_2), neste trabalho considerado como soluto, surgindo as interações de monômero, dímero e trímero CO_2 com a água (H_2O), metanol (CH_3OH) e ácido carbônico (H_2CO_3), consideradas como solventes. Também, foi analisado sem a presença dos solventes, do dímero ao tetrâmero de CO_2 . Estas moléculas de interesse atmosféricas foram organizadas em um sistema de aglomerados que pode ser descrito como $(\text{CO}_2)_n + \text{X}$, onde $n = 1, 2, 3$ e $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{CO}_3$ e CO_2 . Os estudos de sistemas moleculares que envolvem o CO_2 é de extrema importância na atualidade na pesquisa da física molecular e química quântica.

3.1 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Antes de montar as geometrias iniciais as moléculas H_2O , CH_3OH , H_2CO_3 e CO_2 foram ajustadas em uma posição próximas do CO_2 de forma a propiciar interações intermoleculares entre as mesmas. Acrescentou-se cada molécula para interagir com um CO_2 criando-se os dímeros $\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 8a,b), $\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ (Fig. 8c), $\text{CO}_2 \cdots \text{CH}_3\text{OH}$ (Fig. 8d) e $\text{CO}_2 \cdots \text{CO}_2$ (Fig. 8e,f). Posteriormente, adicionou-se o segundo dióxido de carbono formando os trímeros $2\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 8g), $2\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ (Fig. 8h), $2\text{CO}_2 \cdots \text{CH}_3\text{OH}$ (Fig. 8i) e $2\text{CO}_2 \cdots \text{CO}_2$ (Fig. 8j). E por último o terceiro dióxido de carbono formando os tetrâmeros $3\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 8k), $3\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ (Fig. 8l), $3\text{CO}_2 \cdots \text{CH}_3\text{OH}$ (Fig. 8m) e $3\text{CO}_2 \cdots \text{CO}_2$ (Fig. 8n).

No posicionamento das moléculas usou-se o programa de modelagem molecular ArgusLab [68] e neste também gerou-se as geometrias iniciais das estruturas moleculares tanto isoladas quanto dos aglomerados. Posteriormente, usou-se para a otimização geométrica, na versão do Windows, o programa Gaussian 03W [69] aplicando o método da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory – DFT*) com dois funcionais: B3LYP e BHandHLYP. Para cada funcional empregou-se duas funções bases $6 - 311 + +G(d, p)$ e *aug - cc - pVDZ*. Havendo várias possibilidades de posicionar as moléculas, então, utilizou-se a geometria que convergiu para a menor energia, ou seja, mais estável. Após a otimização foi verificado se as frequências eram positivas (frequências reais) para garantir a existência da energia mínima.

3.2 PROPRIEDADE ELETRÔNICA

3.2.1 Estrutura Molecular

Neste trabalho as interações analisadas são com moléculas de gases de efeito estufa (*Greenhouse Gas – GHG*) e não é exagero afirmar que estão em constantes interações na natureza. Sabe-se que as distâncias das ligações covalentes, considerando moléculas isoladas, dependem das configurações eletrônicas de cada átomo. E, como as interações intermoleculares (seção 2.9), na formação dos aglomerados, têm origem eletrônica há possibilidade de esta influenciar na estrutura das moléculas que estão interagindo.

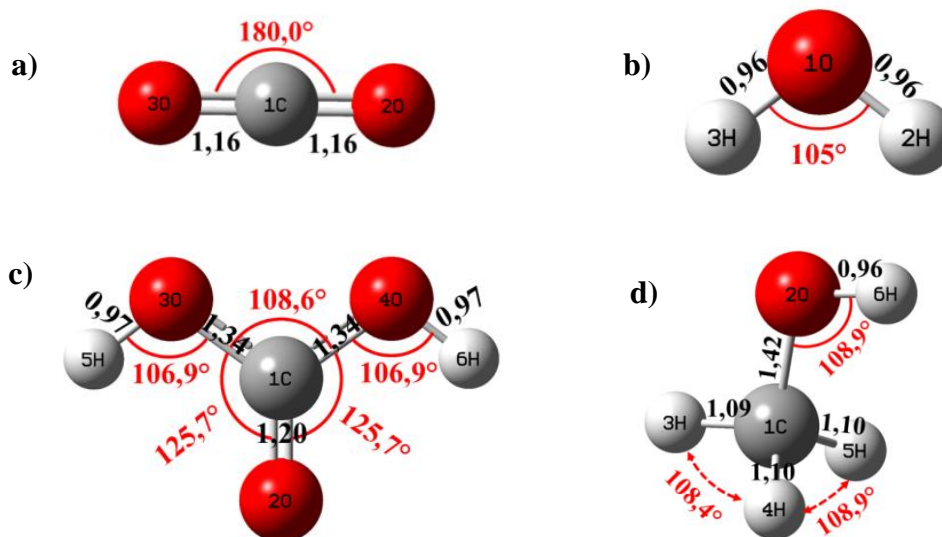


Figura 7 – Monômeros isolados de CO_2 (a), H_2O (b), H_2CO_3 (c) e CH_3OH (d) otimizados pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Para analisar o efeito das interações intermoleculares na estrutura do dióxido de carbono são necessárias as informações da mesma isolada, ou seja, sem interação. Na figura 7a ilustra-se, para melhor visualização, as distâncias e o ângulo de equilíbrio do CO_2 no seu estado fundamental obtido pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p) e está em boa concordância com o valor experimental. Também, para o mesmo método ainda na figura 7 ilustram-se as distâncias e ângulo(s) das outras moléculas. De modo geral, a tabela 1 mostra as estruturas das moléculas isoladas em todos os modelos. Serão analisados as distâncias e ângulos não só do dióxido de carbono, mas também das outras moléculas. Vale ressaltar que todas as geometrias foram otimizadas pelos modelos B3LYP/6-311++G(d,p) (**Modelo 1**), B3LYP/aug-cc-pVDZ (**Modelo 2**), BHandHLYP/6-311++G(d,p) (**Modelo 3**) e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ (**Modelo 4**).

Estrutura	Parâmetros	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
CO ₂	R(3O-1C)	1,16	1,17	1,15	1,15
	R(1C-2O)	1,16	1,17	1,15	1,15
	R(3O-2O)	2,32	2,34	2,30	2,30
	A(3O-2C-1O)	180,0°	180,0°	180,0°	180,0°
H ₂ O	R(3H-1O)	0,96	0,96	0,95	0,95
	R(1O-2H)	0,96	0,96	0,95	0,95
	A(3H-2O-1H)	105,0°	104,7°	105,7°	105,4°
H ₂ CO ₃	R(3O-5H)	0,97	0,97	0,95	0,96
	R(4O-6H)	0,97	0,97	0,95	0,96
	R(3O-1C)	1,34	1,34	1,32	1,32
	R(1C-4O)	1,34	1,34	1,32	1,32
	R(1C-2O)	1,20	1,21	1,19	1,20
	A(1C-3O-5H)	106,9°	106,6°	107,6°	107,3°
	A(1C-4O-6H)	106,9°	106,6°	107,6°	107,3°
	A(3O-1C-2O)	125,7°	125,7°	125,4°	125,4°
	A(2O-1C-4O)	125,7°	125,7°	125,4°	125,4°
A(4O-1C-3O)	108,6°	108,6°	109,2°	109,2°	
CH ₃ OH	R(6H-2O)	0,96	0,96	0,95	0,95
	R(2O-1C)	1,42	1,43	1,41	1,41
	R(1C-3H)	1,09	1,10	1,10	1,09
	R(1C-4H)	1,10	1,10	1,10	1,09
	R(1C-5H)	1,10	1,10	1,10	1,09
	A(6H-2O-1C)	108,9°	108,9°	109,5°	109,5°
	A(3H-1C-4H)	108,4°	108,5°	108,4°	108,5°
	A(3H-1C-5H)	108,4°	108,5°	108,4°	108,5°
	A(4H-1C-5H)	108,9°	109,1°	108,9°	109,0°

Tabela 1 – Distâncias R (em Å) e ângulos A (em graus) das moléculas isoladas de CO₂, H₂O, H₂CO₃ e CH₃OH otimizadas pelos modelos B3LYP/6-311++G(d,p) (Modelo 1), B3LYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 2), BHandHLYP/6-311++G(d,p) (Modelo 3) e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 4).

Os aglomerados deste trabalho foram otimizadas em todos os modelos utilizados, sendo que, são estruturas estáveis com a mínima energia encontrada para o estado fundamental. Dependendo da ocasião, as variações das distâncias e ângulos serão comparados com as moléculas isoladas de cada modelo, entre os modelos e, também, entre funcionais. Os átomos serão identificados pelo seu número na molécula e a letra do seu elemento químico assim como lustrado na figura 7d, por exemplo, o oxigênio 2O e hidrogênio 5H. As ligações de hidrogênios serão identificadas com pontilhados (...) onde serão consideradas no intervalo de 1,80–2,30 Å e as outras ligações não-covalentes serão identificadas por tracejados (---) e as ligações covalente pelo traço (–), essas notações serão utilizadas tanto no texto como nas figuras quando necessárias. Os ângulos serão indicados, por exemplo, na figura 7c, 1C-3O-5H sendo o vértice no átomo que fica no meio dos traços. Para o CO₂ poderá ser dito apenas o átomo de carbono, por exemplo, na figura 8a o ângulo do CO₂ de átomo 1C é de 180°, e será fácil identificar de qual CO₂ estará se referindo.

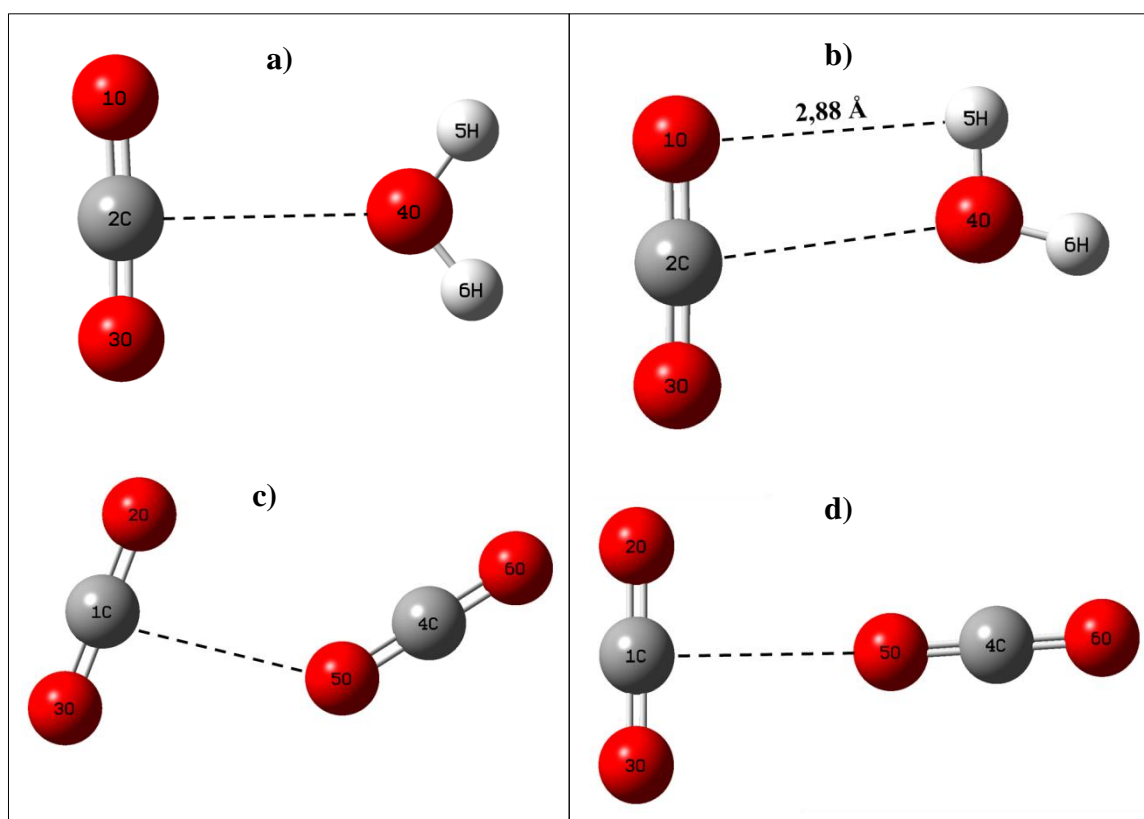


Figura 8 – Estruturas diferentes otimizadas do CO_2 interagindo com H_2O e CO_2 .

Ao analisar todas as estruturas otimizadas nos quatro modelos encontrou-se duas diferentes para os dímeros $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2\cdots\text{CO}_2$ ilustradas na figura 8. Para os aglomerados dos trímeros e tetrâmeros encontrou-se as mesmas estruturas ilustradas nas figuras 10, figuras 11 e figuras 12. A estrutura $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ mostra-se ser plana e simétrica (Fig. 8a) para três modelos usados, a exceção é o Modelo 2, onde, também é plana, porém assimétrica (Fig. 8b). Na estrutura assimétrica a ligação 5H–4O, da molécula de água, tende a se alinhar com a ligação 1O–2C, do dióxido de carbono, onde o ângulo 1O-5H-4O é de $87,3^\circ$. Como essa estrutura foi encontrada apenas em um modelo não têm como afirmar se a dependência é de funcional ou de base. A estrutura da figura 8c foi encontrada nos modelos 1 e 3 mostrando ser assimétrica e, para os modelos 2 e 4 a estrutura da figura 8d que será chamada de “simétrica”, sendo todas planas.

A estrutura $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$, ilustrada na figura 9a e tabela 2, mostra-se ser plana em todos os modelos. Nota-se que as distâncias das ligações covalentes dos seus monômeros não se alteram permanecendo as mesmas de quando estavam isolados (Tab. 1). Porém, há uma variação significativa no ângulo do dióxido de carbono no intervalo de $2,1^\circ$ – $2,6^\circ$ nos Modelos 1, 3 e 4, no Modelo 2 é de $1,6^\circ$. Na molécula de H_2O também ocorre variação do ângulo apresentando a mesma para o modelo 1 e 3 de $0,8^\circ$ e para o modelo 2 e 4 de $0,6^\circ$.

Nessa estrutura, a qual foi denominada de *T-shaped* (T-forma) [70] não foi encontrada nenhuma ligação de hidrogênio. O equilíbrio desta estrutura é através das forças de van der Waals do tipo dipolo induzido, pois o H₂O tem dipolo permanente e deve induzir um dipolo no CO₂ que é uma molécula apolar.

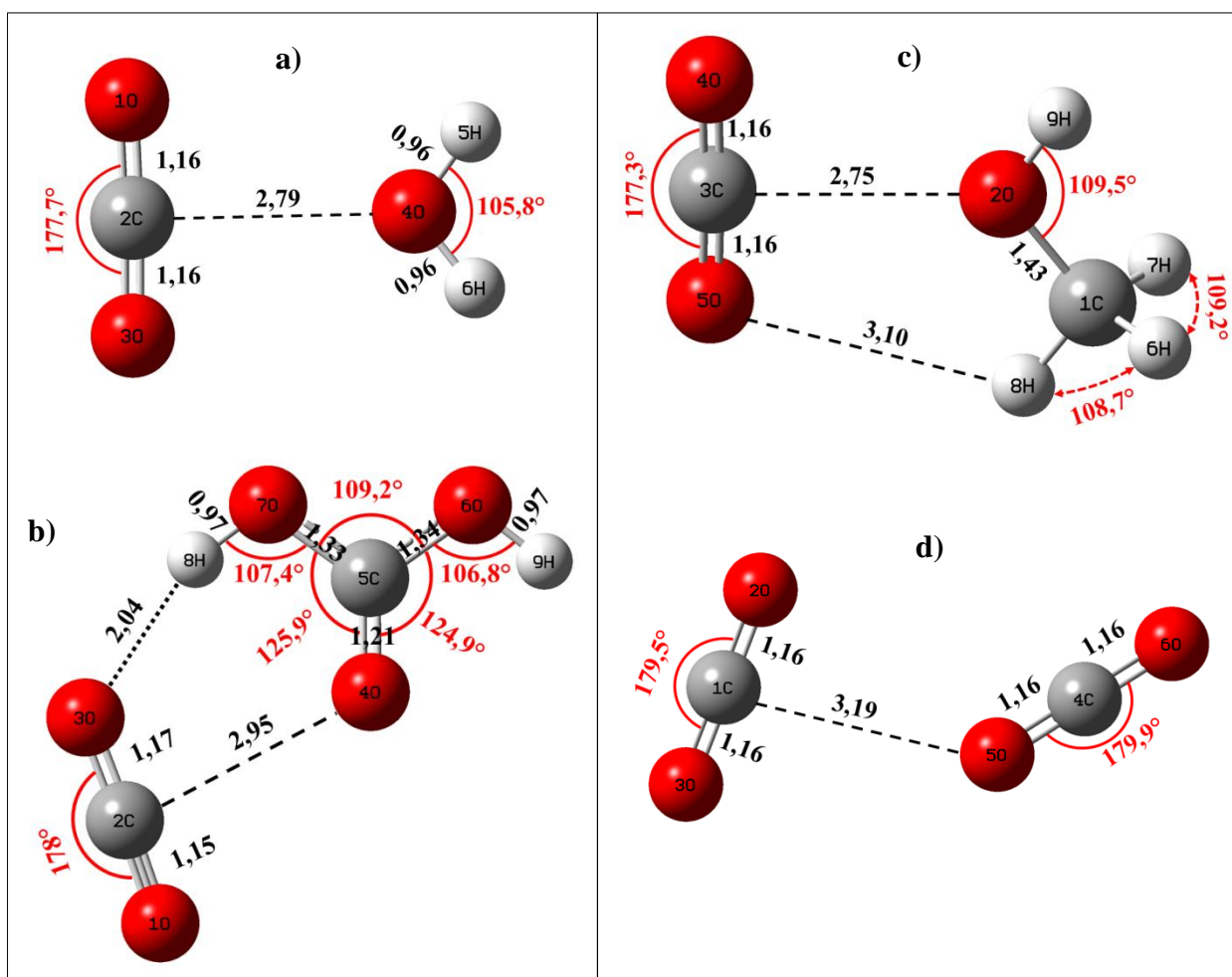


Figura 9 – Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos dímeros, onde o CO₂ interage com as moléculas de H₂O, H₂CO₃, CH₃OH e CO₂. Estruturas otimizadas com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Na interação CO₂⋯H₂CO₃, ilustrada na figura 9b e na tabela 2, há alteração em quase todas as distâncias e ângulos das ligações de cada monômero. Esta estrutura apresenta uma possível interação nos átomos 2C---4O e outra é claramente uma ligação de hidrogênio entre 3O⋯8H. A primeira distância têm uma diferença de 0,01 Å e da segunda 0,02 Å entre os Modelos 1 e 2 e o mesmo ocorre nos modelos 3 e 4. A menor distância para o funcional B3LYP ocorreu no Modelo 2 com 2,94 Å na primeira interação e 2,02 Å na ligação de hidrogênio, a segunda interação. Para o funcional BHandHLYP a menor distância foi no

Modelo 4 com 2,83 Å na primeira e na ligação de hidrogênio 2,00 Å. As ligações do dióxido de carbono, 1O–2C e 2C–3O, se alteraram de certa forma que a parte do CO₂ onde o oxigênio interage com o hidrogênio, formando a ligação de hidrogênio, ficou maior do que a outra que não interage, as variações ilustradas na tabela 2. No ácido carbônico não há alterações nas suas distâncias nos Modelos 2 e 4, porém, nos Modelos 1 e 3 a distância 5C–4O teve um aumento de 0,01 Å e diminui 0,01 Å em 7O–5C. As demais distâncias de H₂CO₃ não se alteram em todos os modelos. Nota-se que o ângulo do CO₂ tem uma variação no intervalo de 2,0°–2,3°, aumentando 0,1° conforme vai diminuindo 0,01 Å a distância 2C--4O. No H₂CO₃, apesar do ângulo 5C-7O-8H ser diferente nos modelos eles apresentaram a mesma variação com aumento de 0,5° na parte da molécula que contém a ligação de hidrogênio. No ângulo 5C-6O-9H, do outro lado desta molécula, só há alteração com a diminuição de 0,1° no modelo 1. Para o ângulo 6O-5C-7O ocorre aumento de 0,5° no Modelo 4 e nos demais 0,6°. Em 7O-5C-4O há um acréscimo de 0,2° e 4O-5C-6O diminui 0,8°, estas variações ocorrem em todos os modelos.

Os parâmetros da estrutura CO₂---CH₃OH estão na figura 9c e na tabela 2. Nas ligações covalentes do dióxido de carbono não ocorrem nenhuma alteração. No metanol a alteração foi o aumento de 0,01 Å em 2O–1C no Modelo 1, e aos demais, as distâncias permaneceram a do monômero isolados (Tab. 1 e 2). O ângulo do CO₂ ocorre variações de 2,1°–2,9°. No metanol o ângulo 9H-2O-1C para o modelo 2 e 4 apresentam a mesma variação com aumento de 0,4°, 0,6° no modelo 1 e no modelo 3 de 0,7°. Em 6H-1C-7H todos os modelos apresentaram o ângulo de 109,2°, apesar de ser o mesmo, as variações são diferentes. Os ângulos 8H-1C-6H e 8H-1C-7H são sempre iguais para o mesmo modelo tendo aumento de 0,3° para o modelo 1 e para os demais é de 0,2°. Ainda, nos modelos 1, 2 e 4, estes são iguais de 108,7° e no modelo 3 de 108,6°.

No dímero CO₂⋯CO₂, ilustrado na figura 9d, as distâncias das ligações de cada molécula não se alteram permanecendo as mesmas dos monômeros isoladas em todos os modelos (Tabela 1 e 2). O ângulo do CO₂ que tem o átomo 1C sofre uma variação de 0,5° nos modelos 1 e 2, 0,7° no modelo 3 e 0,6° no modelo 4. Para a molécula do átomo 4C a variação do ângulo é de 0,1° para os métodos 1 e 4, de 0,2° para o método 3 e no método 2 o ângulo não se altera.

Estrutura	Parâmetros	Modelo 1	$\Delta 1$	Modelo 2	$\Delta 2$	Modelo 3	$\Delta 3$	Modelo 4	$\Delta 4$
$\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 8a)	R(1O-2C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(2C-3O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(2C---4O)	2,79		2,90		2,71		2,75	
	R(5H-4O)	0,96		0,96		0,95		0,95	
	R(4O-6H)	0,96		0,96		0,95		0,95	
	A(1O-2C-3O)	177,7°	2,3°	178,4°	1,6°	177,4°	2,6°	177,9°	2,1°
	A(5H-4O-6H)	105,8°	+0,8°	105,3°	+0,6°	106,5°	+0,8°	106,0°	+0,6°
$\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ (Fig. 8b)	R(1O-2C)	1,15	-0,01	1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(2C-3O)	1,17	+0,01	1,17		1,15		1,16	+0,01
	R(2C---4O)	2,95		2,94		2,84		2,83	
	R(3O---8H)	2,04		2,02		2,02		2,00	
	R(7O-8H)	0,97		0,97		0,96	+0,01	0,96	
	R(6O-9H)	0,97		0,97		0,95		0,96	
	R(7O-5C)	1,33	-0,01	1,34		1,31	-0,01	1,32	
	R(5C-6O)	1,34		1,34		1,32		1,32	
	R(5C-4O)	1,21	+0,01	1,21		1,20	+0,01	1,20	
	A(1O-2C-3O)	178,0°	2,0°	177,9°	2,1°	177,8°	2,2°	177,7°	2,3°
	A(5C-7O-8H)	107,4°	+0,5°	107,1°	+0,5°	108,1°	+0,5°	107,8°	+0,5°
A(5C-6O-9H)	106,8°	-0,1°	106,6°		107,6°		107,3°		
A(7O-5C-4O)	125,9°	+0,2°	125,9°	+0,2°	125,6°	+0,2°	125,6°	+0,2°	
A(4O-5C-6O)	124,9°	-0,8°	124,9°	-0,8°	124,6°	-0,8°	124,6°	-0,8°	
A(6O-5C-7O)	109,2°	+0,6°	109,1°	+0,6°	109,8°	+0,6°	109,7°	+0,5°	
$\text{CO}_2 \cdots \text{CH}_3\text{OH}$ (Fig. 8c)	R(4O-3C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(3C-5O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(3C---2O)	2,75		2,81		2,67		2,72	
	R(5O---8H)	3,10		3,16		2,92		2,92	
	A(4O-3C-5O)	177,3°	2,7°	177,9°	2,1°	177,1°	2,9°	177,6°	2,4°
	A(9H-2O-1C)	109,5°	+0,6°	109,3°	+0,4°	110,2°	+0,7°	109,9°	+0,4°
	A(8H-1C-6H)	108,7°	+0,3°	108,7°	+0,2°	108,6°	+0,2°	108,7°	+0,2°
A(6H-1C-7H)	109,2°	+0,3°	109,2°	+0,1°	109,2°	+0,3°	109,2°	+0,2°	
$\text{CO}_2 \cdots \text{CO}_2$ (Fig. 8d)	R(2O-1C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(1C-3O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(5O-4C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(4C-6O)	1,16		1,17		1,14	-0,01°	1,15	
	R(1C---5O)	3,19		3,17		3,00		3,00	
	A(2O1C3O)	179,5°	0,5°	179,5°	0,5°	179,3°	0,7°	179,4°	0,6°
	A(5O4C6O)	179,9°	0,1°	180,0°		179,8°	0,2°	179,9°	0,1°

Tabela 2 – Valores dos parâmetros distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos dímeros, onde os CO_2 interagem com as moléculas de H_2O , H_2CO_3 , CH_3OH e CO_2 , otimizados pelos Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, onde, $\Delta 1$, $\Delta 2$, $\Delta 3$ e $\Delta 4$ são as variações nos respectivos modelos em relação as moléculas isoladas.

Só ocorreu ligação de hidrogênio no dímero $\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$, onde é uma ligação convencional, e suas distâncias variam no intervalo de 2,00–2,04 Å. Também, a única interação que mostrou alterações nas distâncias das ligações do dióxido de carbono foi nesta, com o ácido carbônico. As demais interações ocorreram no carbono do CO_2 com o oxigênio da molécula interagindo e suas distâncias variam no intervalo de 2,67–3,19 Å. Nota-se que as distâncias e ângulos tendem a ser iguais nos modelos de mesmo funcional, ou seja, tem uma dependência do funcional.

Todas as interações dos dímeros, na figura 9, alteram o ângulo do dióxido de carbono. Sendo que, a maior variação encontrada é na interação com a menor distância do carbono do CO_2 e o oxigênio da outra molécula, tanto entre os modelos quanto no geral. De forma geral,

na estrutura $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ a maior variação no ângulo do CO_2 foi de $2,6^\circ$ com a menor distância intermoleculares de $2,71 \text{ \AA}$, vale ressaltar que o H_2O também sofreu uma das maiores variações do ângulo nesta interação com $0,8^\circ$. Em $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$ a maior variação no ângulo foi de $2,3^\circ$, sendo $2,00 \text{ \AA}$ a menor distância na ligação de hidrogênio e $2,83 \text{ \AA}$ na interação dos átomos $2\text{C}\cdots 4\text{O}$. Para $\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ a maior variação é de $2,9^\circ$ no CO_2 para a menor distância de $2,67 \text{ \AA}$, também, na mesma interação ocorre a maior variação do ângulo $9\text{H}-2\text{O}-1\text{C}$, do metanol, de $0,7^\circ$. O mesmo ocorre com o dímero de CO_2 na menor distancia de $3,00 \text{ \AA}$ ocorre a maior variação no ângulo no átomo 1C de $0,7^\circ$ e com o átomo 4C de $0,2^\circ$.

No trímero $2\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$, ilustrado na figura 10a e na tabela 3, vemos que as distâncias das ligações dos monômeros não se alteram para os Modelos 1 e 4. A distância da ligação do CO_2 diminui $0,01 \text{ \AA}$ em $4\text{O}-3\text{C}$ e $6\text{C}-7\text{O}$ nos Modelos 2 e 3, ou seja, o já observado em todos os modelos no dímero $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$. A acrescentar, também há uma variação na ligação do H_2O com aumento de $0,01 \text{ \AA}$ em $8\text{H}-1\text{O}$, somente no Modelo 2. Neste aglomerado com 2CO_2 e H_2O existe uma ligação de hidrogênio e sua distância, $2\text{O}\cdots 8\text{H}$, é a mesma para cada funcional sendo, maior nos modelos com o funcional B3LYP do que nos modelos com funcional BHandHLYP em diferença de $0,05 \text{ \AA}$. A distância em $3\text{C}\cdots 5\text{O}$, também, é igual nos modelos com o mesmo funcional com diferença de $0,19 \text{ \AA}$ entre eles. Em $1\text{O}\cdots 6\text{C}$ a distância apresenta variação de $0,06 \text{ \AA}$ nos modelos com B3LYP e $0,05 \text{ \AA}$ com BHandHLYP, ocorrendo as menores distância neste último. No dióxido de carbono de átomo 3C o ângulo apresenta a mesma variação nos modelos 1 e 2 e em geral no intervalo de $1,1^\circ-1,4^\circ$. No CO_2 de átomo 6C o ângulo tem variações diferentes no intervalo de $2,1^\circ-2,9^\circ$. No H_2O o ângulo aumenta $1,3^\circ$ para o modelo 1 e 3, e para o modelo 2 e 4 de $0,9^\circ$ e $1,0^\circ$, respectivamente.

No trímero $2\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$, figura 10b e tabela 3, os dióxidos de carbonos se estabilizaram nas ligações de hidrogênios, ou seja, localizam-se em cada lado do H_2CO_3 . Esta estrutura mostra-se totalmente simétrica nos modelos 3 e 4, onde, as distâncias dos pares de interações e ângulos são os mesmos para cada modelo. Por exemplo, nas ligações de hidrogênios $6\text{O}\cdots 11\text{H}$ e $2\text{O}\cdots 12\text{H}$ apresentam as mesmas distâncias em cada modelo, também, as distâncias $4\text{C}\cdots 10\text{O}$ e $1\text{C}\cdots 10\text{O}$ são iguais. As ligações dos CO_2 's para os Modelos 2 e 3 não se alteram, porém, para os demais modelos ocorre o mesmo já observado no dímero $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$ ilustrado na figura 9b.

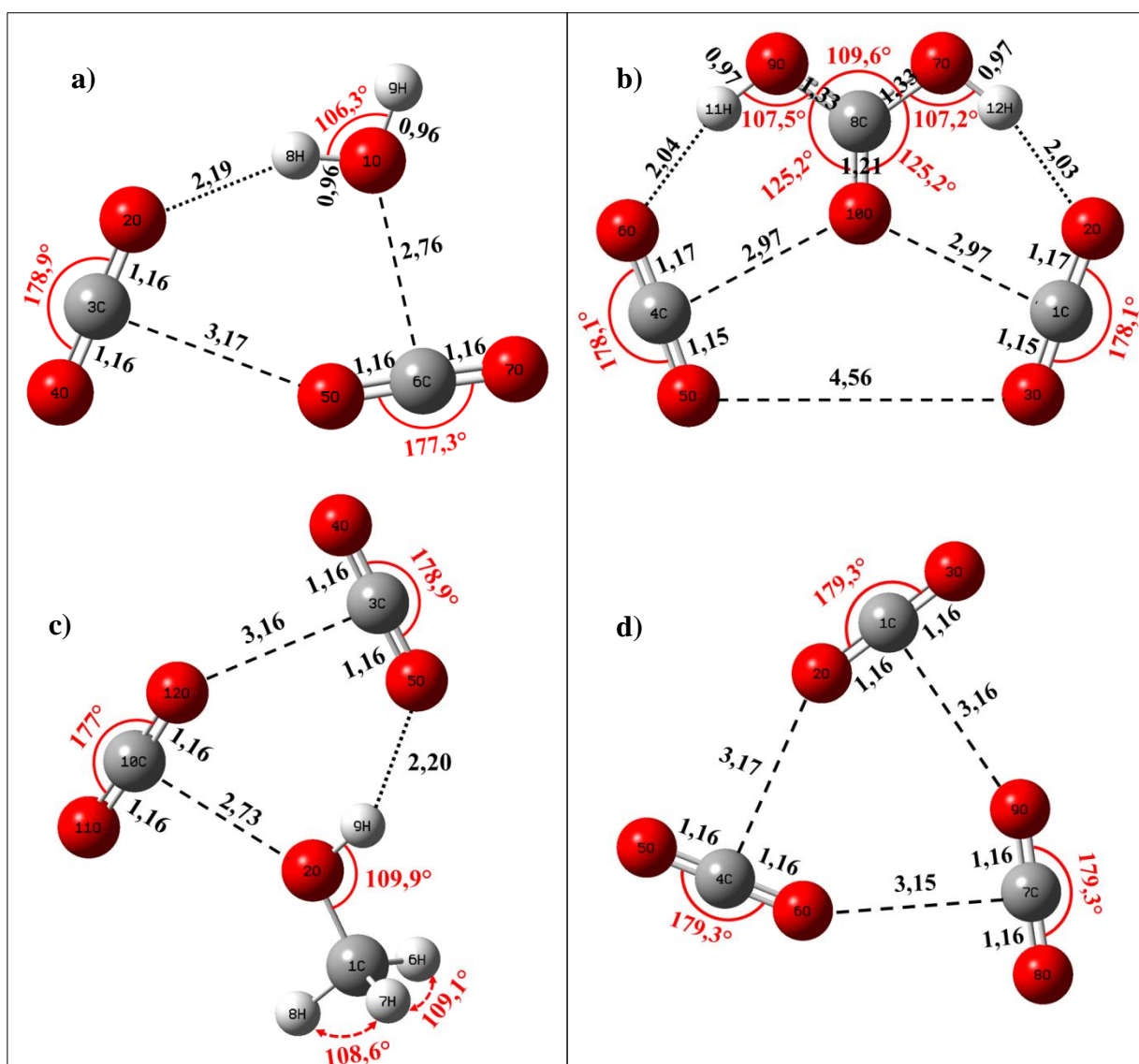


Figura 10 – Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos trimeros, onde os 2CO_2 interagem com as moléculas de H_2O , H_2CO_3 , CH_3OH e CO_2 . Estruturas otimizadas com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Ainda no H_2CO_3 (Fig. 10b) as distâncias $9\text{O}-11\text{H}$ e $7\text{O}-12\text{H}$ só alterou no modelo 3 com aumento de $0,01$ Å, porém, diminuiu $0,01$ Å em $9\text{O}-8\text{C}$ e $8\text{C}-7\text{O}$ para o modelo 1 e 3 e, aumentou $0,01$ em $8\text{C}-10\text{O}$ para todos os modelos. Em geral, os ângulos dos dióxidos de carbonos são os mesmos para cada modelo e entre eles estão no intervalo de $1,9^\circ-2,2^\circ$. Para o ácido carbônico o ângulo $8\text{O}-7\text{C}-12\text{O}$ no modelo 1 é o único a apresentar uma variação de $0,3^\circ$, no entanto, nos demais apresentam a variação de $0,6^\circ$ sendo a mesma para o ângulo $8\text{O}-9\text{C}-11\text{O}$ em todos os modelos. Em $9\text{O}-8\text{C}-10\text{O}$, $10\text{O}-8\text{C}-7\text{O}$ e $7\text{O}-8\text{C}-9\text{O}$ só diferem nos funcionais, porém as variações são iguais em todos os modelos, sendo que, o primeiro e o segundo ângulo diminuem $0,5^\circ$ e o terceiro aumenta $1,0^\circ$.

Estrutura	Parâmetros	Modelo 1	$\Delta 1$	Modelo 2	$\Delta 2$	Modelo 3	$\Delta 3$	Modelo 4	$\Delta 4$
2CO₂...H₂O (Fig. 10a)	R(4O-3C)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(3C-2O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(5O-6C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(6C-7O)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(2O...8H)	2,19		2,19		2,14		2,14	
	R(3C...5O)	3,15		3,15		2,96		2,96	
	R(6C...1O)	2,77		2,83		2,69		2,74	
	R(8H-1O)	0,96		0,97	+0,01	0,95		0,95	
	R(1O-9H)	0,96		0,96		0,95		0,95	
	A(2O-3C-4O)	178,9°	1,1°	178,9°	1,1°	178,6°	1,4°	178,8°	1,2°
A(5O-6C-7O)	177,4°	2,6°	177,9°	2,1°	177,1°	2,9°	177,6°	2,4°	
A(8H-1O-9H)	106,3°	+1,3°	105,6°	+0,9°	107,0°	+1,3°	106,4°	+1,0°	
2CO₂...H₂CO₃ (Fig. 10b)	R(6O-4C)	1,17	+0,01	1,17		1,15		1,16	+0,01
	R(4C-5O)	1,15	-0,01	1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(2O-1C)	1,17	+0,01	1,17		1,15		1,16	+0,01
	R(1C-3O)	1,15	-0,01	1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(6O...11H)	2,04		2,02		2,01		2,00	
	R(2O...12H)	2,03		2,02		2,01		2,00	
	R(4C...10O)	2,97		2,96		2,85		2,85	
	R(1C...10O)	2,97		2,97		2,85		2,85	
	R(5O...3O)	4,56		4,57		4,20		4,20	
	R(9O-11H)	0,97		0,97		0,96	+0,01	0,96	
	R(7O-12H)	0,97		0,97		0,96	+0,01	0,96	
	R(9O-8C)	1,33	+0,01	1,34		1,31	-0,01	1,32	
	R(8C-7O)	1,33	+0,01	1,34		1,31	-0,01	1,32	
	R(8C-10O)	1,21	+0,01	1,22	+0,01	1,20	+0,01	1,21	+0,01
	A(6O-4C-5O)	178,1°	1,9°	178,0°	2,0°	177,9°	2,1°	177,8°	2,2°
	A(2O-1C-3O)	178,1°	1,9°	178,0°	2,0°	177,9°	2,1°	177,8°	2,2°
A(8C-9O-11H)	107,5°	+0,6°	107,2°	+0,6°	108,2°	+0,6°	107,9°	+0,6°	
A(8C-7O-12H)	107,2°	+0,3°	107,2°	+0,6°	108,2°	+0,6°	107,9°	+0,6°	
A(9O-8C-10O)	125,2°	-0,5°	125,2°	-0,5°	124,9°	-0,5°	124,9°	-0,5°	
A(10O-8C-7O)	125,2°	-0,5°	125,2°	-0,5°	124,9°	-0,5°	124,9°	-0,5°	
A(7O-8C-9O)	109,6°	+1,0°	109,6°	+1,0°	110,2°	+1,0°	110,2°	+1,0°	
2CO₂...CH₃OH (Fig. 10c)	R(4O-3C)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(3C-5O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(12O-10C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(10C-11O)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(9H...5O)	2,20		2,21		2,16		2,16	
	R(3C...12O)	3,16		3,14		2,96		2,97	
	R(10C...2O)	2,73		2,79		2,65		2,71	
	A(4O-3C-5O)	178,9°	1,1°	178,9°	1,1°	178,6°	1,4°	178,7°	1,3°
	A(12O-10C-11O)	177,0°	3,0°	177,6°	2,4°	176,8°	3,2°	177,3°	2,7°
	A(9H-2O-1C)	109,9°	+1,0°	109,6°	+0,7°	110,7°	+1,2°	110,3°	+0,8°
A(8H-1C-7H)	108,6°	+0,2°	108,6°	+0,1°	108,5°	+0,1°	108,5°		
A(7H-1C-6H)	109,1°	+0,2°	109,1°		109,0°	+0,1°	109,0°		
2CO₂...CO₂ (Fig. 10d)	R(3O-1C)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(1C-2O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(5O-4C)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(4C-6O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(9O-7C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(7C-8O)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(2O...4C)	3,17		3,17		2,96		2,97	
	R(6O...7C)	3,15		3,17		2,95		2,96	
	R(9O...1C)	3,16		3,19		2,97		2,98	
	A(3O-1C-2O)	179,3°	0,7°	179,4°	0,6°	179,1°	0,9°	179,2°	0,8°
	A(5O-4C-6O)	179,3°	0,7°	179,4°	0,6°	179,0°	1,0°	179,1°	0,9°
	A(9O-7C-8O)	179,3°	0,7°	179,3°	0,7°	179,0°	0,7°	179,2°	0,8°

Tabela 3 – Valores dos parâmetros distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos trímeros, onde os 2CO₂ interagem com as moléculas de H₂O, H₂CO₃, CH₃OH e CO₂, otimizados pelos Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, onde, Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 e Δ_4 são as variações nos respectivos modelos em relação as moléculas isoladas.

A estrutura 2CO₂...CH₃OH, ilustrada na figura 10c e na tabela 3, apresenta ligação de hidrogênio no intervalo de 2,16–2,21 Å entre os modelos. Ocorre uma variação nas ligações

do dióxido de carbono diminuindo 0,01 Å nas distâncias 4O–3C e 10C–11O nos Modelos 2 e 3, as demais ligações não se alteram. As interações entre as moléculas apresentam maior variação entre os funcionais do que os modelos de mesmo funcional. A variação entre a menor e maior distância em 3C---12O entre os funcionais é de 0,20 Å. Na ligação de hidrogênio, 9H···5O, a distância é a mesma no modelo 3 e 4, porém, a diferença entre funcionais é de 0,05 Å. Na interação 10C---2O apresentou a diferença de 0,06 Å em cada funcional e 0,14 Å entre os mesmos. No dióxido de carbono de ângulo 4O-3C-5O é o mesmo nos Modelos 1 e 2 com variação de 1,1° e, nos Modelos 3 e 4 são quase iguais variando, respectivamente, 1,4° e 1,3°. No outro dióxido de carbono de ângulo 12O-10C-11O, onde este apresenta uma variação de 3,0° e 3,2° nos Modelos 1 e 3, respectivamente, e 2,4° e 2,7° nos Modelos 2 e 4, respectivamente. Para o metanol o ângulo 9H-2O-1C apresentou uma variação no intervalo de 0,7°–1,2°. Ainda, no metanol os ângulos 8H-1C-7H e 7H-1C-6H varia 0,2° no Modelo 1, 0,1° no Modelo 3, no Modelo 2 apenas este último varia 0,1° e no Modelo 4 não ocorre alteração, ou seja, permanece o mesmo da molécula isolada. Apesar de estes apresentarem variações diferentes eles são iguais para modelos com mesmo funcional.

Na estrutura 2CO₂---CO₂, na figura 10d e tabela 3, notou-se que as distâncias nas ligações 3O–1C, 5O–1C e 7C–8O, estas contêm o oxigênio que não interagem com o carbono da outra molécula, diminuem 0,01 Å no modelo 3 e nos demais nenhuma distância varia. No Modelo 1 suas distâncias de interações são diferentes e ângulos iguais com variação de 0,7° em todos os dióxidos de carbonos. Nos demais modelos há sempre dois CO₂ com ângulos iguais e um diferente. De modo geral, as distâncias nas interações do trímero variam no intervalo de 0–0,02 Å e os ângulos de 0,6°–1,0° entre os modelos. Com as pequenas variações entre as distâncias intermoleculares e os ângulos em cada modelo podemos considerar que esta estrutura é simétrica.

O tetrâmero 3CO₂···H₂O, na figura 11a e na tabela 4, não forma uma estrutura plana. No trímero, figura 10a, a estrutura é plana, porém no tetrâmero o terceiro CO₂ acrescentado de átomo 7C, ao interagir com o átomo 10O, está retirando o H₂O do plano do dímero mesmo assim ocorre a ligação de hidrogênio. Esse aglomerado apresenta uma ligação de hidrogênio em 11H···2O com a mesma distância de 2,10 Å para os Modelos 3 e 4 e nos Modelos 1 e 2, respectivamente, 2,14 Å e 2,15 Å. Na distância 5O---1C mostrou-se quase a mesma entre os modelos de mesmo funcional com diferença de 0,01 Å. Em 10O---4C, também, observou-se certa semelhança com a interação que se encontra fora do plano, 7C---10O, tendo uma diferença nos Modelos 1 e 3 de 0,03 Å e para os Modelos 2 e 4 de 0,01 Å. O dióxido de carbono de átomo 1C apresentou variações na sua ligação já observadas anteriormente em

quase todos os aglomerados, onde a distância 2O–1C tornou-se maior que 1C–3O, a primeira é a parte do CO₂ que contém a ligação de hidrogênio, não ocorrendo isto apenas no Modelo 1. O CO₂ com o átomo 4C também apresentou variação na sua distância da mesma maneira para os Modelos 2 e 3. Notou-se, também, que o dióxido de carbono fora do plano não apresentou nenhuma variação em suas ligações. O ângulo do CO₂ com átomo 1C varia no intervalo de 1,0°–1,3° entre os modelos. Nos CO₂'s de átomo 4C e 7C apresentam uma variação no intervalo de 1,6°–2,1° nos modelos. Ainda para os mesmos dióxidos de carbonos, no modelo 3 tem os mesmos ângulos com variação de 2,1° e para o modelo 4 de 1,8°. No H₂O ocorreu um aumento no ângulo no intervalo de 0,9°–1,1° entre os modelos.

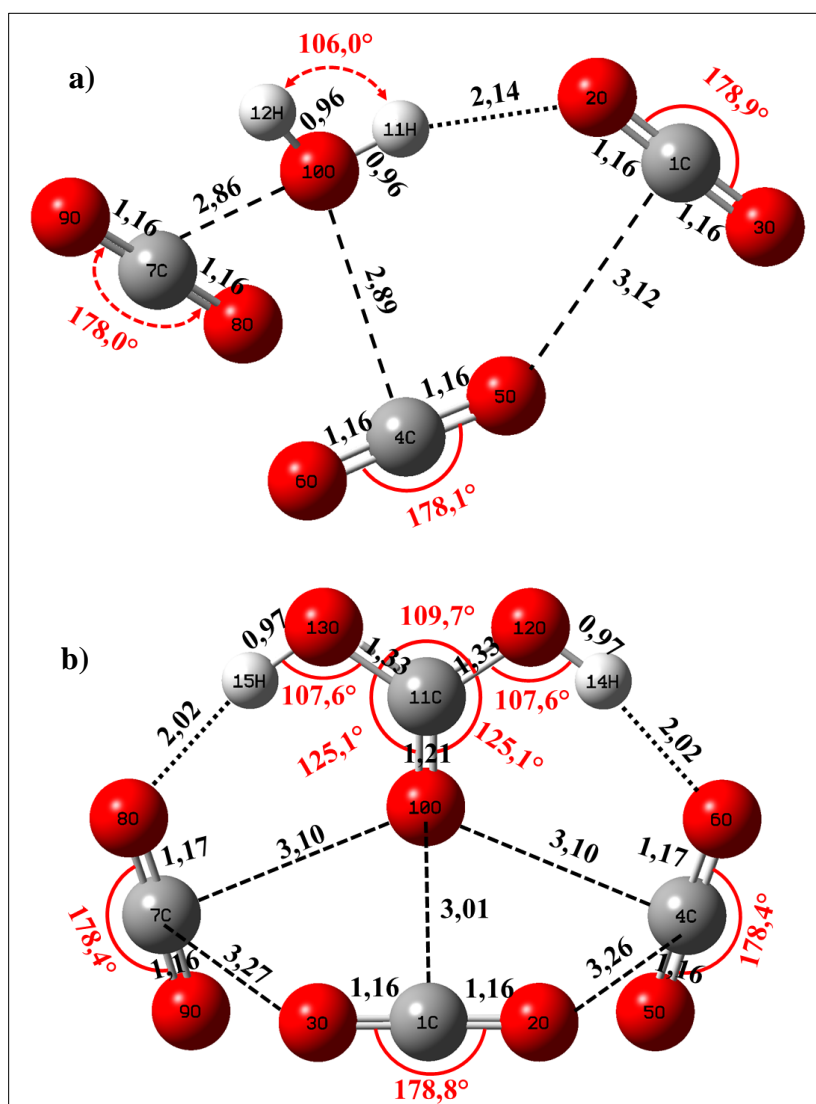


Figura 11 – Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos tetrâmeros, onde os 3CO₂ interagem com as moléculas de H₂O e H₂CO₃. Estruturas otimizadas com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Estrutura	Parâmetros	Modelo 1	$\Delta 1$	Modelo 2	$\Delta 2$	Modelo 3	$\Delta 3$	Modelo 4	$\Delta 4$
3CO ₂ ...H ₂ O (Fig. 11a)	R(9O-7C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(7C-8O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(6O-4C)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(4C-5O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(3O-1C)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(1C-2O)	1,16		1,17		1,15		1,16	+0,01
	R(7C---10O)	2,86		2,92		2,78		2,82	
	R(10O---4C)	2,89		2,93		2,81		2,83	
	R(5O---1C)	3,12		3,13		2,94		2,95	
	R(2O...11H)	2,14		2,15		2,10		2,10	
	R(11H-10O)	0,96		0,97	+0,01	0,95		0,95	
	R(10O-12H)	0,96		0,96		0,95		0,95	
	A(9O-7C-8O)	178,0°	2,0°	178,4°	1,6°	177,9°	2,1°	178,2°	1,8°
	A(6O-4C-5O)	178,1°	1,9°	178,3°	1,7°	177,9°	2,1°	178,2°	1,8°
A(2O-1C-3O)	178,9°	1,1°	179,0°	1,0°	178,7°	1,3°	178,8°	1,2°	
A(12H-10O-11H)	106,0°	+1,0°	105,6°	+0,9°	106,8°	+1,1°	106,4°	+1,0°	
3CO ₂ ...H ₂ CO ₃ (Fig. 11b)	R(8O-7C)	1,17	+0,01	1,17		1,15		1,16	+0,01
	R(7C-9O)	1,16		1,16	-0,01	1,15		1,15	
	R(3O-1C)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(1C-2O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(6O-4C)	1,17	+0,01	1,17		1,15		1,16	+0,01
	R(4C-5O)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(8O...15H)	2,02		2,00		2,00		1,98	
	R(6O...14H)	2,02		2,01		2,00		1,98	
	R(7C---10O)	3,10		3,06		2,94		2,92	
	R(1C---10O)	3,01		3,05		2,88		2,91	
	R(4C---10O)	3,10		3,05		2,94		2,92	
	R(7C---3O)	3,27		3,28		3,08		3,09	
	R(2O---4C)	3,26		3,29		3,08		3,10	
	R(13O-15H)	0,97		0,97		0,96	+0,01	0,96	
	R(12O-14H)	0,97		0,97		0,96	+0,01	0,96	
	R(13O-11C)	1,33	-0,01	1,33	-0,01	1,31	-0,01	1,32	
	R(11C-12O)	1,33	-0,01	1,33	-0,01	1,31	-0,01	1,32	
	R(11C-10O)	1,21	+0,01	1,22	+0,01	1,20	+0,01	1,21	+0,01
	A(8O-7C-9O)	178,4°	1,6°	178,3°	1,7°	178,2°	1,8°	178,1°	1,9°
	A(3O-1C-2O)	178,8°	1,2°	178,9°	1,1°	178,7°	1,3°	178,7°	1,3°
A(5O-4C-6O)	178,4°	1,6°	178,3°	1,7°	178,2°	1,8°	178,1°	1,9°	
A(11C-13O-15H)	107,6°	+0,7°	107,3°	+0,7°	108,4°	+0,8°	108,0°	+0,7°	
A(11C-12O-14H)	107,6°	+0,7°	107,3°	+0,7°	108,4°	+0,8°	108,0°	+0,7°	
A(13O-11C-10O)	125,1°	-0,6°	125,1°	-0,6°	124,8°	-0,6°	124,8°	-0,6°	
A(10O-11C-12O)	125,1°	-0,6°	125,1°	-0,6°	124,8°	-0,6°	124,8°	-0,6°	
A(12O-11C-13O)	109,7°	+1,1°	109,7°	+1,1°	110,4°	+1,2°	110,4°	+1,2°	

Tabela 4 – Valores dos parâmetros distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos tetrâmeros, onde os 3CO₂ interagem com as moléculas de H₂O e H₂CO₃ otimizados pelos Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, onde, $\Delta 1$, $\Delta 2$, $\Delta 3$ e $\Delta 4$ são as variações nos respectivos modelos em relação as moléculas isoladas.

O tetrâmero 3CO₂...H₂CO₃, na figura 11b e tabela 4, preservou a geometria do trímero 2CO₂...H₂CO₃ da figura 10b sendo ainda plana, porém o terceiro dióxido de carbono acrescentado estabilizou-se fora desse plano e faz com que o ácido carbônico apresente um pequeno inclinação de forma que o átomo 1C esteja atraindo 10O. Neste terceiro CO₂, de átomo 1C, não ocorreu alterações nas suas ligações, ou seja, permanecendo as mesmas distâncias das moléculas isoladas em todos os modelos. Nos outros dois dióxidos de carbonos de átomo 4C e 7C observou-se novamente que as ligações covalentes que contem o oxigênio que interagem nas ligações de hidrogênio se tornam maior que as ligações que não interagem. Ou seja, suas ligações covalentes variam, de forma que, 8C-7C tornou-se maior que 7C-9O e 6O-4C maior que 4C-5O. As distâncias das ligações do H₂CO₃ são as mesmas de quando

interage com 2CO_2 em cada modelo, figura 10b, a exceção é o modelo 2 onde as distâncias $13\text{O}-11\text{C}$ e $11\text{C}-12\text{O}$ diminuem $0,01 \text{ \AA}$. As ligações de hidrogênios variam no intervalo de $1,98-2,02 \text{ \AA}$. No modelo 2 observou-se a diferença de $0,01 \text{ \AA}$ no par de ligação de hidrogênio e, também, no par de interações $7\text{C}---10\text{O}$ e $4\text{C}---10\text{O}$. As distâncias do primeiro e segundo par de interações são as mesmas em cada um dos modelos 1, 3 e 4. Ainda, a interação $1\text{C}---10\text{O}$ tende a ter a mesma distância do segundo par de interações com diferença de $0,01 \text{ \AA}$ no modelo 2 e 4, porém nos modelos 1 e 3 são, respectivamente, maiores com $0,09 \text{ \AA}$ e $0,06 \text{ \AA}$. Os dióxidos de carbonos de átomos 7C e 4C apresentaram o mesmo ângulo em cada modelo. Esses ângulos tem uma variação entre os modelos no intervalo de $1,6^\circ-1,9^\circ$, aumentando $0,1^\circ$ conforme a distância do segundo par de interações vai diminuindo. O ângulo do CO_2 de átomo 1C mostrou uma diferença de $0,1^\circ$ nos modelos 1 e 2 e nos modelos 3 e 4 são iguais. Para o ácido carbônico os ângulos $11\text{C}-13\text{O}-15\text{H}$ e $11\text{C}-12\text{O}-14\text{H}$ tem uma variação com mesmo aumento de $0,7^\circ$ nos modelos 1, 2 e 4 e de $0,8^\circ$ no modelo 3. Em $13\text{C}-11\text{O}-12\text{H}$ ocorreu um aumento de $1,1^\circ$ nos modelos 1 e 2 e no modelo 3 e 4 de $1,2^\circ$. No entanto, os ângulos $13\text{C}-11\text{O}-10\text{H}$ e $10\text{C}-11\text{O}-12\text{H}$ diminuíram $0,6^\circ$ em todos os modelos.

No aglomerado $3\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$, ilustrado na figura 12 e tabela 5, as ligações covalentes dos CO_2 's com átomo 14C e 11C variam no Modelo 2. Estas variam de forma que, a ligação que contém o oxigênio interagente com outra molécula é maior do que a ligação que não interage com nenhuma molécula e ocorre o mesmo em todos os dióxidos de carbonos no Modelo 3. Para os Modelos 1 e 4 nenhuma alterações nas ligações do CO_2 e também as ligações do metanol não se alteram em todos os modelos. As interações $11\text{C}---15\text{O}$ e $14\text{C}---9\text{O}$ tem as mesmas distâncias nos Modelos 3 e 4. Para os Modelos 1 e 2 apenas esta última distância são iguais e a primeira apresentou $0,04 \text{ \AA}$ de diferença. Em $8\text{C}---2\text{O}$ apresentou $0,06 \text{ \AA}$ de diferença entre os Modelos 1 e 2 e $0,04 \text{ \AA}$ para os Modelos 3 e 4. O ângulo do CO_2 com átomo 11C apresentou a mesma variação de $0,8^\circ$ entre os Modelos 4 e 3, $0,9^\circ$ e $0,7^\circ$, respectivamente, nos Modelos 1 e 2. Com o dióxido de carbono de átomo 14C mostrou uma variação no intervalo de $0,9^\circ-1,4^\circ$ entre os modelos. E para o CO_2 com o átomo 8C o ângulo varia de $3,0^\circ-3,5^\circ$ entre os Modelos 1, 3 e 4 e $2,6^\circ$ no Modelo 2. Para o metanol o ângulo $6\text{H}-2\text{O}-1\text{C}$ aumentou $0,2^\circ$ para os Modelos 1 e 4 e no modelo 2 e 3 não se altera. Em $3\text{H}-1\text{C}-5\text{H}$ apresentou a mesma variação nos Modelos 1, 2 e 4 de $0,2^\circ$ e de $0,3^\circ$ no Modelo 3. E, para o ângulo $5\text{H}-1\text{C}-4\text{H}$ nos modelos 2 e 3 não se alterou porém aumentou $0,1^\circ$ para o modelo 1 e diminuiu $0,1^\circ$ no modelo 4.

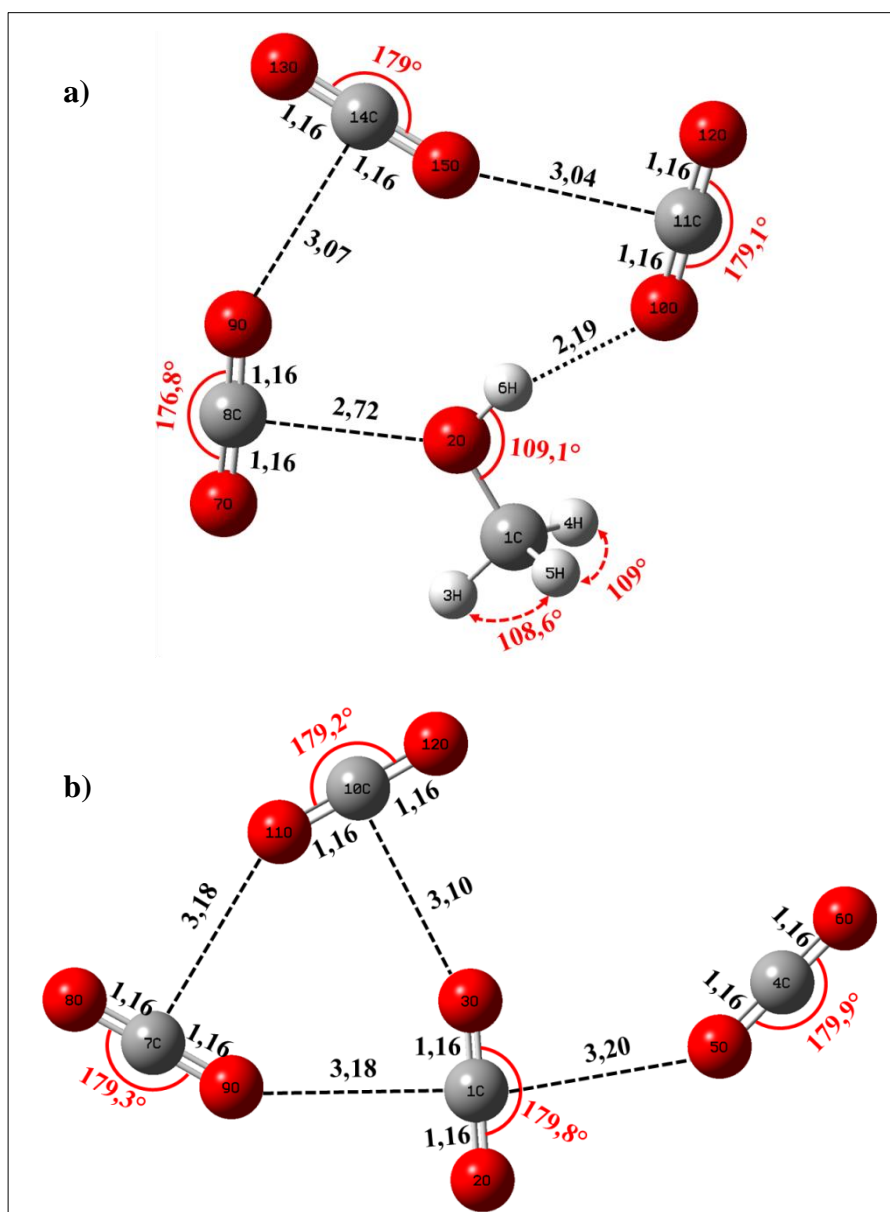


Figura 12 - Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos tetrâmeros, onde os 3CO_2 interagem com as moléculas de CH_3OH e CO_2 . Estruturas otimizadas com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

A estrutura do tetrâmero $3\text{CO}_2 \cdots \text{CO}_2$, ilustrado na figura 12b e na tabela 5, mostrou-se ser plana em todos os modelos. Também, apresenta certa semelhança ao trímero ilustrado na figura 10d, porém com o quarto dióxido de carbono acrescentado interagindo por fora desse trímero. As distâncias nas ligações de cada dióxido de carbono só alterou no Modelo 3. A interação 3O--10C mostrou uma diferença de 0,04 Å entre os Modelos 1 e 2 e 0,01 Å para os Modelo 3 e 4. Em 9O---1C e 1C---5O apresentam as mesmas distâncias nos Modelos 2 e 4. De modo geral as interações 11O---7C, 9O---1C e 1C---5O apresentam variação entre si no intervalo de 0–0,01 Å nos Modelos 2 e 4, 0–0,02 Å no Modelo 1 e 0–0,03 Å no modelo 3. Nos dióxidos de carbonos de átomos 10C e 7C observou-se que os ângulos tem uma diferença de 0,1° para cada modelo. Os CO_2 's de átomos 1C e 4C tem os mesmos ângulos nos modelos

3 e 4 com variação de $0,2^\circ$ e para o Modelo 2 também são iguais com variação $0,1^\circ$, porém, somente no Modelo 1 diferenciam-se em apenas $0,1^\circ$.

Estrutura	Parâmetros	Modelo 1	$\Delta 1$	Modelo 2	$\Delta 2$	Modelo 3	$\Delta 3$	Modelo 4	$\Delta 4$
3CO ₂ ...CH ₃ OH (Fig. 12a)	R(10O-11C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(11C-12O)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(15O-14C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(14C-13O)	1,16		1,16	-0,01	1,14	-0,01	1,15	
	R(9O-8C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(8C-7O)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(6H-10O)	2,19		2,26		2,20		2,21	
	R(11C-15O)	3,04		3,08		2,92		2,92	
	R(14C-9O)	3,07		3,07		2,92		2,92	
	R(8C-2O)	2,72		2,78		2,64		2,68	
	A(10O-11C-12O)	179,1°	0,9°	179,3°	0,7°	179,2°	0,8°	179,2°	0,8°
	A(13O-14C-15O)	179,0°	1,0°	179,1°	0,9°	178,6°	1,4°	178,8°	1,2°
	A(7O-8C-9O)	176,8°	3,2°	177,4°	2,6°	176,5°	3,5°	177,0°	3,0°
A(6H-2O-1C)	109,1°	+0,2°	108,9°		109,7°	+0,2°	109,5°		
A(3H-1C-5H)	108,6°	+0,2°	108,7°	+0,2°	108,7°	+0,3°	108,7°	+0,2°	
A(5H-1C-4H)	109,0°	+0,1°	109,1°		108,9°		108,9°	-0,1°	
3CO ₂ ...CO ₂ (Fig. 12b)	R(12O-10C)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(10C-11O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(8O-7C)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(7C-9O)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(3O-1C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(1C-2O)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(5O-4C)	1,16		1,17		1,15		1,15	
	R(4C-6O)	1,16		1,17		1,14	-0,01	1,15	
	R(3O-10C)	3,10		3,14		2,93		2,94	
	R(11O-7C)	3,18		3,19		2,97		2,99	
	R(9O-1C)	3,18		3,20		2,99		3,00	
	R(1C-5O)	3,20		3,20		3,00		3,00	
	A(11O-10C-12O)	179,2°	0,8°	179,3°	0,7°	179,0°	0,1°	179,1°	0,9°
A(8O-7C-9O)	179,3°	0,7°	179,4°	0,6°	179,1°	0,9°	179,2°	0,8°	
A(3O-1C-2O)	179,8°	0,2°	179,9°	0,1°	179,9°	0,2°	179,8°	0,2°	
A(5O-4C-6O)	179,9°	0,1°	179,9°	0,1°	179,8°	0,2°	179,8°	0,2°	

Tabela 5 – Valores dos parâmetros distâncias (em Å) e ângulos (em graus) dos tetrâmeros, onde os 3CO₂ interagem com as moléculas de CH₃OH e CO₂ otimizados pelos Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, onde, $\Delta 1$, $\Delta 2$, $\Delta 3$ e $\Delta 4$ são as variações nos respectivos modelos em relação as moléculas isoladas.

As distâncias intermolecular C---O entre o dióxido de carbono e a água é no intervalo de 2,69–2,90 Å, para o ácido carbônico de 2,83–3,10 Å, com o metanol de 2,64–2,81 Å. Nos aglomerados somente com CO₂ essas distâncias C---O são no intervalo de 2,93–3,20 Å e entre os CO₂ que interagem nos aglomerados que contem água, ácido carbônico e metanol também estão dentro desse intervalo. Também, para os aglomerados com H₂O as maiores variações no ângulo do CO₂ nos Modelos 1, 2, 3 e 4 foram, respectivamente, de 2,6°, 2,1°, 2,9° e 2,4°. Nos aglomerados com H₂CO₃ nesses respectivos modelos foram de 2,0°, 2,1°, 2,2° e 2,3°. E para CH₃OH de 3,2°, 2,6°, 3,5° e 3,0°. Para as distâncias das ligações de hidrogênios as menores foram encontradas nos aglomerados com o ácido carbônico no intervalo de 1,98–2,04 Å. Já as ligações de hidrogênios com a água estão no intervalo de 2,10–2,19 Å e o metanol apresentando as maiores distâncias no intervalo de 2,16–2,26 Å.

3.2.2 Energia de Ligação

Na subseção anterior foram analisadas as geometrias nas moléculas isoladas e nos aglomerados, e nesta serão as energias.

Observou-se alterações nas geometrias dos monômeros, distâncias e/ou ângulos, quando interagem com outras moléculas, ou seja, há uma distorção na sua geometria. Para a molécula adquirir uma nova geometria é necessária uma energia de distorção $E_{Distorção}$. Com a geometria distorcida os monômeros começam a interagir através dos diversos tipos de forças intermoleculares dando origem a energia de ressonância $E_{Ressonancia}$ até atingir a estabilidade do sistema. Neste trabalho só a energia de distorção será analisada. Podemos escrever a energia de ligação ΔE_{Lig}^{Normal} de um aglomerado como:

$$\Delta E_{Lig}^{Normal} = \Delta E_{Distorção} + \Delta E_{Ressonancia} \quad 3.1$$

Também, pode-se calcular a energia de ligação fazendo a diferença entre a energia do aglomerado molecular e a soma das energias de cada monômero isolado deste aglomerado. A notação usada aqui será $E_X^Y(Z)$, onde, pode ser interpretada como a energia eletrônica do sistema X, com a geometria de Y e com o conjunto de bases de Z. Por exemplo, em um aglomerado de 2 moléculas, teremos:

$$\Delta E_{Lig}^{Normal} = E_{M_{12}}^{M_{12}}(M_{12}) - [E_{M_1}^{M_1}(M_1) + E_{M_2}^{M_2}(M_2)] \quad 3.2$$

Onde, $E_{M_{12}}^{M_{12}}(M_{12})$ é a energia eletrônica do aglomerado M_{12} , com a geometria de M_{12} e com o conjunto de base de M_{12} . Também, $E_{M_1}^{M_1}(M_1)$ é a energia eletrônica da molécula 1 (M_1) isolada, com a geometria da M_1 e com a base da M_1 e $E_{M_2}^{M_2}(M_2)$ a energia eletrônica da molécula 2 (M_2) isolada, com a geometria da M_2 e com o conjunto de bases da M_2 .

Para um sistema de 3 moléculas temos que:

$$\Delta E_{Lig}^{Normal} = E_{M_{123}}^{M_{123}}(M_{123}) - [E_{M_1}^{M_1}(M_1) + E_{M_2}^{M_2}(M_2) + E_{M_3}^{M_3}(M_3)] \quad 3.3$$

sendo, $E_{M_{123}}^{M_{123}}(M_{123})$ a energia eletrônica do aglomerado com sua respectiva geometria e base e $E_{M_1}^{M_1}(M_1)$, $E_{M_2}^{M_2}(M_2)$ e $E_{M_3}^{M_3}(M_3)$ são as energias eletrônicas das moléculas isoladas com suas respectivas geometrias e conjunto de bases. Os dados da equação 3.3, energia de ligação de cada aglomerado, estão na tabela 6.

A energia de distorção é dada pela diferença entre a energia do monômero com a geometria fixa quando interage em aglomerado e a energia do mesmo isolado. Com isso, para um aglomerado com duas moléculas a energia de distorção de cada uma é dada por:

$$\begin{cases} \Delta E_{Distorção}^{M_1} = E_{M_1}^{M_{12}}(M_1) - E_{M_1}^{M_1}(M_1) \\ \Delta E_{Distorção}^{M_2} = E_{M_2}^{M_{12}}(M_2) - E_{M_2}^{M_2}(M_2) \end{cases} \quad 3.4$$

onde, $\Delta E_{Distorção}^{M_1}$ é a energia de distorção da molécula 1, $E_{M_1}^{M_{12}}(M_1)$ é a energia eletrônica da molécula 1 com a geometria de M_{12} com o conjunto de bases de M_1 , e o mesmo procedimento para a energia da molécula 2 ($\Delta E_{Distorção}^{M_2}$). De forma similar aplica-se para a energia de distorção do aglomerado de duas moléculas:

$$\Delta E_{Distorção}^{M_{12}} = [E_{M_1}^{M_{12}}(M_1) - E_{M_2}^{M_{12}}(M_2)] - [E_{M_1}^{M_1}(M_1) + E_{M_2}^{M_2}(M_2)] \quad 3.5$$

Existem algumas correções que podem ser feitas na energia de ligação e, as usadas neste trabalho foram: a correção de erro de superposição do conjunto de bases (*Basis Set Superposition Error – BSSE*) conhecido como o método de counterpoise (CP) sugerido por Boys e Bernardi [71] e aprimorado por Turi e Dannenberg [72] e a correção da energia do ponto zero (*Zero Point Energy – ZPE*).

O BSSE é um fato matemático que ocorre como consequência de utilizar a base finita no cálculo de energia. Pois, um monômero dentro de um aglomerado é capaz de utilizar, pelo menos em parte, as funções-base dos seus parceiros de interação e, conseqüentemente, o mesmo para os demais monômeros. Esse erro ocorre comumente em aglomerados que contêm ligações de hidrogênios, o mesmo pode ser minimizado ou corrigido completamente aumentando o conjunto de funções-base até tornar-se completo [73]. Sabe-se que, teoricamente, um conjunto de funções-base completo não é viável computacionalmente. Então, usa-se o método de CP de Turi e Dannenberg para corrigir o BSSE. Essa correção deve ser feita pela diferença entre a energia eletrônica de cada monômero com sua geometria fixa dentro do aglomerado, porém utilizando o conjunto de base do próprio aglomerado, e as energias de cada monômero com sua geometria fixa dentro do aglomerado utilizando sua própria base. Por exemplo, para um sistema de 3 moléculas:

$$\begin{aligned}
E_{M_1}^{M_{123}}(M_{123}) - E_{M_1}^{M_{123}}(M_1) &= \Delta E_{BSSE}^{M_1} \\
E_{M_2}^{M_{123}}(M_{123}) - E_{M_2}^{M_{123}}(M_2) &= \Delta E_{BSSE}^{M_2} \\
E_{M_3}^{M_{123}}(M_{123}) - E_{M_3}^{M_{123}}(M_3) &= \Delta E_{BSSE}^{M_3}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

onde, $\Delta E_{BSSE}^{M_1}$, $\Delta E_{BSSE}^{M_2}$ e $\Delta E_{BSSE}^{M_3}$ são os respectivos erros de superposição do conjunto de funções-base na interação de cada monômero. Fazendo,

$$\Delta E_{BSSE}^{M_1} + \Delta E_{BSSE}^{M_2} + \Delta E_{BSSE}^{M_3} = \Delta E_{BSSE}^{CP} \tag{3.7}$$

teremos o erro de superposição do conjunto de funções-base do aglomerado. Então, podemos determinar a energia eletrônica do aglomerado com a correção BSSE dada por:

$$E_{M_{123}}^{CP} = E_{M_{123}}^{M_{123}} + \Delta E_{BSSE}^{CP} \tag{3.8}$$

Portanto, para encontrar a energia de ligação com a correção de counterpoise de Turi e Dannenberg (ΔE_{Lig}^{CP}) faz-se:

$$\Delta E_{Lig}^{CP} = E_{M_{123}}^{CP} - [E_{M_1}^{M_1}(M_1) + E_{M_2}^{M_2}(M_2) + E_{M_3}^{M_3}(M_3)] \tag{3.9}$$

Quando se determina a energia vibracional de uma molécula à temperatura de 0 K o estado de mais baixa energia é nulo no modelo clássico. Porém, no modelo quântico existe uma energia mínima alcançada pela molécula conhecida como energia do ponto zero. A ZPE pode ser explicada em termos do princípio da incerteza onde admite-se que o momento não pode ser igual a zero, ou seja, os átomos não se encontram completamente parados e sua energia é dada por:

$$\Delta E_{ZPE} = \left(\frac{1}{2}\right) h \sum_i \nu_i \tag{3.10}$$

onde, h é a constante de Planck e ν_i é a frequência de oscilação clássica. O somatório se faz de forma a envolver a energia de todos os modos de vibrações dos átomos no aglomerado [15,74].

Na tabela 6, organizou-se os aglomerados na coluna 1 na sequência de em dímeros, trímero e tetrâmeros, nas demais colunas têm os parâmetros referente à energia de ligação em kcal/mol. Os valores na coluna 2 são das energias de ligações sem correção calculada pela

equação 3.3, na coluna 3 temos as energias de ligações com correção da ZPE, na coluna 4 as energias de ligações com correções de BSSE são determinadas usando a equação 3.9 para os dímeros e tetrâmeros, na coluna 5 tem-se a contribuição da energia do ponto zero (CZPE), na coluna 6 a contribuição da correção de counterpoise e na última coluna as energias de ligações com todas as correções.

Na tabela 7 é dada a energia de distorção de cada monômero e também a total, onde se considera as energias de todos os monômeros do aglomerado e são calculadas, respectivamente, pelas equações 3.4 e 3.5 também adaptadas para os sistemas moleculares deste trabalho.

Agglomerados	ΔE_{Lig}^{Normal}				ΔE_{Lig}^{ZPE}				ΔE_{Lig}^{CP}				ΔE_{CZPE}				ΔE_{CCP}				ΔE_{Lig}^{CP+ZPE}			
	B3LYP		BHandHLYP		B3LYP		BHandHLYP		B3LYP		BHandHLYP		B3LYP		BHandHLYP		B3LYP		BHandHLYP		B3LYP		BHandHLYP	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2
$CO_2 \cdots H_2O$	-2,59	-1,89	-3,44	-2,74	-1,72	-1,07	-2,44	-1,88	-2,13	-1,53	-2,96	-2,39	0,87	0,82	1,00	0,86	0,46	0,36	0,48	0,35	-1,26	-0,71	-1,96	-1,53
$CO_2 \cdots H_2CO_3$	-3,66	-3,50	-4,78	-4,60	-2,98	-2,81	-4,01	-3,82	-3,08	-3,06	-4,36	-4,16	0,68	0,69	0,77	0,79	0,58	0,44	0,43	0,44	-2,40	-2,37	-3,59	-3,37
$CO_2 \cdots CH_3OH$	-2,66	-2,14	-3,65	-3,03	-2,11	-1,64	-2,95	-2,40	-2,31	-2,03	-3,43	-2,67	0,55	0,50	0,70	0,63	0,35	0,11	0,22	0,36	-1,76	-1,53	-2,73	-2,04
$CO_2 \cdots CO_2$	-0,53	-0,47	-0,99	-0,87	-0,34	-0,27	-0,74	-0,65	-0,22	-0,18	-0,78	-0,58	0,19	0,20	0,25	0,22	0,31	0,29	0,22	0,29	-0,03	0,02	-0,53	-0,36
$2CO_2 \cdots H_2O$	-4,94	-4,11	-6,73	-5,79	-3,31	-2,46	-4,84	-3,91	-4,18	-3,48	-5,91	-5,02	1,63	1,65	1,89	1,88	0,76	0,63	0,82	0,77	-2,55	-1,83	-4,02	-3,14
$2CO_2 \cdots H_2CO_3$	-7,23	-6,89	-9,44	-9,06	-5,95	-5,57	-7,99	-7,57	-6,14	-6,08	-8,55	-8,65	1,28	1,32	1,45	1,49	1,09	0,81	0,90	0,41	-4,86	-4,76	-7,10	-7,16
$2CO_2 \cdots CH_3OH$	-4,94	-4,23	-6,80	-5,94	-3,76	-3,07	-5,45	-4,58	-4,27	-3,59	-6,15	-5,25	1,18	1,16	1,35	1,35	0,67	0,64	0,66	0,70	-3,09	-2,43	-4,80	-3,90
$2CO_2 \cdots CO_2$	-1,66	-1,46	-3,07	-2,75	-1,15	-0,94	-2,40	-2,07	-1,16	-0,97	-2,45	-2,11	0,51	0,52	0,67	0,67	0,50	0,49	0,62	0,64	-0,65	-0,45	-1,78	-1,44
$3CO_2 \cdots H_2O$	-7,08	-5,90	-9,86	-8,55	-4,74	-3,76	-7,21	-6,09	-5,76	-5,02	-8,14	-7,10	2,34	2,14	2,65	2,46	1,32	0,89	1,73	1,45	-3,42	-2,88	-5,49	-4,64
$3CO_2 \cdots H_2CO_3$	-8,92	-8,44	-12,33	-11,75	-7,27	-6,74	-10,40	-9,79	-7,40	-7,29	-10,83	-10,82	1,65	1,70	1,93	1,95	1,52	1,15	1,50	0,93	-5,75	-5,59	-8,90	-8,87
$3CO_2 \cdots CH_3OH$	-6,20	-5,28	-8,92	-7,84	-4,73	-3,89	-7,17	-6,14	-5,21	-4,32	-7,35	-6,33	1,47	1,39	1,75	1,70	0,99	0,96	1,57	1,51	-3,74	-2,93	-5,60	-4,63
$3CO_2 \cdots CO_2$	-2,21	-1,96	-4,09	-3,66	-1,55	-1,27	-3,20	-2,77	-1,49	-1,26	-2,88	-2,47	0,66	0,69	0,89	0,89	0,72	0,70	1,21	1,19	-0,83	-0,57	-1,99	-1,58

Tabela 6 – Valores da energia de ligação sem correção (ΔE_{Lig}^{Normal}), energia de ligação com correção da energia do ponto zero (ΔE_{Lig}^{ZPE}), energia de ligação com a correção de counterpoise (ΔE_{Lig}^{CP}), contribuição da energia no ponto zero (ΔE_{CZPE}), contribuição da correção de counterpoise (ΔE_{CCP}) e a energia de ligação com a correção de counterpoise mais a correção da ZPE (ΔE_{Lig}^{CP+ZPE}) usando os funcionais B3LYP e BHandHLYP com as bases **B1**: 6-311++G(d,p) e **B2**: aug-cc-pVDZ.

3.2.2.1 Energia de Ligação com as Correções BSSE (CP) e ZPE.

Nesta seção, apresentam-se, as correções de BSSE (Turi e Dannenberg) e ZPE na energia de ligação de cada sistema. Aqui a energia de ligação sem correção na coluna 2 será denominada de ΔE , a energia com todas as correções, ou seja, a energia corrigida será denominada ΔE_C na coluna 7, a energia com correção ZPE será ΔE^{ZPE} na coluna 3, e com correção de couterpoise ΔE^{CP} na coluna 4. Vale ressaltar que, se a energia ΔE_C for negativa, então, há ligação entre as moléculas no aglomerado caso seja positiva não tem ligação.

No dímero $\text{CO}_2\text{---H}_2\text{O}$ há ligação entre as moléculas em todas as energias de ligações na tabela 6. No entanto, no funcional B3LYP com a base B2, onde, é a estrutura assimétrica, nota-se que é a menos estável. Esse dímero tem a maior energia de ligação tanto na ΔE quanto na ΔE_C . Ainda, apresentou energia menor na ΔE^{CP} do que na ΔE^{ZPE} , pois a correção de couterpoise têm menor contribuição (ΔE_{CCP}) de 0,36 kcal/mol, coluna 6, enquanto a contribuição ZPE (ΔE_{CZPE}) é de 0,82 kcal/mol, coluna 5. Na estrutura simétrica, esse aglomerado tem as maiores contribuições ΔE_{CZPE} e ΔE_{CCP} , respectivamente, de 1,00 kcal/mol e 0,48 kcal/mol no funcional BHandHLYP com a base B1.

O dímero onde o dióxido de carbono interage com o ácido carbônico apresenta ligação entre as moléculas. Nesse sistema ocorreu a maior contribuição da ZPE no funcional BHandHLYP na base B2 e a maior contribuição de couterpoise em B3LYP com a base B1. Este último modelo apresentou a maior distância tanto na ligação de hidrogênio quanto na interação do carbono com o oxigênio. Apesar de apresentar maiores contribuições nestes funcionais e bases esse dímero contém a menor energia de ligação sem correção e com todas as correções no funcional BHandHLYP com a base B1. Notou-se que, com funcionais diferentes apresenta ΔE_{CCP} iguais na base B2 de 0,44 kcal/mol, esses modelos possuem ligações de hidrogênios com diferença apenas de 0,02 Å. E no funcional BHandHLYP com a base B1 apresenta a correção de couterpoise similar de 0,43 kcal/mol e sua ligação de hidrogênio é igual do B3LYP com base B2 dito anteriormente. Lembrando que, é na ligação de hidrogênio a possibilidade de maior BSSE.

Para o aglomerado $\text{CO}_2\text{---CH}_3\text{OH}$ mostrou-se que há ligação entre os monômeros tanto na ΔE quanto nas energias com correções. Mostrou menor correção de couterpoise no funcional B3LYP com a base B2, lembrando que esse modelo obteve a maior distância. Esse dímero apresenta, novamente em todas as modalidades de energia de ligação, a menor energia no funcional BHandHLYP com a base B1, vale ressaltar que esse modelo apresentou menor distância de interação e a menor contribuição de couterpoise neste funcional (coluna 6).

O aglomerado $\text{CO}_2\text{---CO}_2$ foi encontrado como a estrutura menos estável entre os dímeros e mostra-se haver ligação entre os monômeros na energia sem correção (ΔE), na correção do ponto zero (ΔE^{ZPE}) e na correção de counterpoise (ΔE^{CP}). Porém, na energia corrigida, coluna 7, não há ligação neste dímero no funcional B3LYP com a base B2 e com a base B1 quase não existe ligação com $\Delta E_C = -0,03$ kcal/mol. Esta apresentou a menor energia, ou seja, a geometria mais estável, nos funcionais com a base B1, onde esses modelos encontraram as estruturas assimétricas. Notou-se que os funcionais com a base B2 tem a mesma ΔE_{CCP} de 0,29 kcal/mol e apresentam uma diferença de 0,17 Å, sendo estas as estruturas mais-simétricas. O funcional BHandHLYP com base B1 tem a energia ΔE_C igual a ΔE no funcional B3LYP na mesma base de -0,53 kcal/mol. De modo geral, todos os aglomerados somente de dióxidos de carbonos possuem as maiores energias de ligação.

Os trímeros e tetrâmeros apresentaram ligações entre as moléculas em todos os aglomerados e são mais estáveis na energia tanto na ΔE quanto na ΔE^{ZPE} nos funcionais com a base B1. Ou seja, os funcionais na base B2 apresentam maiores energias ΔE e ΔE^{ZPE} . A exceção da base B2 foi o sistema do trímero $2\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$ que mostrou ser mais estável na ΔE^{CP} e ΔE_C no funcional BHandHLYP, vale ressaltar que esse modelo encontrou a menor distância de interação nesse único aglomerado. Ainda encontrou-se a menor ΔE^{CP} e ΔE_C devido a menor contribuição de BSSE (ΔE^{CCP} , coluna 6) de 0,41 kcal/mol. Os demais trímeros e tetrâmeros continuam sendo mais estáveis nos funcionais com base B1. No entanto, foi no funcional BHandHLYP nesta base que encontrou em todas as modalidades da energia de ligação as estruturas mais estáveis, a única exceção foi no trímero com o ácido carbônico descrito anteriormente.

Nota-se que, as energias de ligações têm um efeito cooperativo nos aglomerados somente de dióxido de carbono. Pois, analisando a menor energia de ligação ΔE_C , observa-se que, do dímero para o trímero ocorreu um aumento de 1,25 kcal/mol e do trímero para o tetrâmero de 1,46 kcal/mol sendo maior que um efeito aditivo, ou seja, um efeito cooperativo. Também, há uma dependência funcional nas energias dos aglomerados e, em vários as contribuições da correção de counterpoise na coluna 6, ΔE_{CCP} , apresentam valores aproximados ou iguais entre os modelos com mesma base. Ainda, o funcional B3LYP na base B2 em quase todos os aglomerados possui as menores ΔE_{CCP} . E, entre aglomerados as maiores correções de counterpoise ocorreram nos aglomerados com H_2O e H_2CO_3 .

3.2.2.2 Energia de Distorção

Nas seções anteriores foram observadas as mudanças nas estruturas dos monômeros e a energia de ligação de cada aglomerado. Nesta seção será descrita a energia de distorção ($E_{Distorção}$) que é a responsável pelas alterações nas geometrias nos monômeros nos seus respectivos aglomerados e sua relação com a energia de ligação corrigida na coluna 7 da tabela 6. Na tabela 7 estão os valores da energia de distorção de cada molécula e também do aglomerado (TOTAL). Na primeira coluna estão os dímeros, trímeros e tetrâmeros de modo que seus monômeros estão organizados na mesma sequência que as colunas que estão as molécula 1 (M1), molécula 2 (M2), molécula 3 (M3) e molécula 4 (M4) em cada modelo.

No dímero $\text{CO}_2\text{---H}_2\text{O}$ no Modelo 1 e 2, onde o funcional é o B3LYP, apesar do CO_2 apresentar $\Delta E_{Distorção}$ diferentes, respectivamente, 0,13 kcal/mol e 0,07 kcal/mol, elas representam os mesmos 10% das suas respectivas ΔE_C . Ainda, no CO_2 a energia de distorção nos Modelos 3 e 4, onde o funcional é o BHandHLYP, respectivamente, são de 0,16 kcal/mol e 0,11 kcal/mol, equivale aproximadamente a 8% e 7%, respectivamente. Notou-se que o H_2O apresenta a mesma energia de distorção de 0,01 kcal/mol em todos os modelos, porém é de 1% da energia de ligação corrigida no Modelo 1, no Modelo 2 é de 1,4%, no Modelo 3 de 0,5% e no Modelo 4 de 0,6%. No total ΔE_C a equivale aproximadamente 11% nos Modelos 1 e 2, no Modelo 3 é de 9% e no Modelo 4 é 8%, com isso, nota-se uma certa dependência funcional.

Na interação $\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$, o ácido carbônico apresentou a mesma energia de distorção nos Modelos 1 e 2 de 0,11 kcal/mol, equivalente a 4,6% da sua energia de ligação corrigida (ΔE_C), e nos Modelos 3 e 4 de 0,09 kcal/mol, equivale, respectivamente, a 2,5% e 2,7% da sua ΔE_C . Já o CO_2 mostrou ter $\Delta E_{Distorção}$ diferente entre os modelos, porém apresentam porções aproximadas das ΔE_C nos Modelos 2, 3 e 4 que representam, respectivamente, 6%, 5% e 6,5%, a acrescentar, o Modelo 1 apresentou 9%. Então a energia de distorção total desse sistema representa 13,6%, 10,6%, 7,5% e 9,5% da ΔE_C , respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4.

No sistema $\text{CO}_2\text{---CH}_3\text{OH}$ o metanol apresentou energia de distorção igual nos modelos de mesma base. Ou seja, sua energia de distorção é de 0,02 kcal/mol nos Modelos 1 e 3, equivale, respectivamente, a 1% e 0,7% da ΔE_C , e nos Modelos 2 e 4 de 0,01 kcal/mol, que representa 0,6% e 0,5% da ΔE_C . Observou-se que a maior distorção no dióxido de carbono ocorreu no Modelo 3 de 0,20 kcal/mol que representa 7,3% da energia de ligação corrigida. Porém, o modelo que apresentou a energia de distorção que representa a maior

fração da ΔE_C foi o Modelo 1 com 0,16 kcal/mol que equivale a 9%. Já nos Modelos 2 e 4 suas $\Delta E_{Distorção}$ representam, respectivamente, quase a mesma fração de 6,5% e 7% da energia de ligação corrigida. No total para esse dímero a energia de distorção (Tab. 7) nos Modelos 1, 2, 3 e 4 representam aproximadamente, respectivamente, 10%, 7%, 8% e 7,5% da energia de ligação corrigida.

No dímero $\text{CO}_2\cdots\text{CO}_2$ os monômeros apresentaram $\Delta E_{Distorção}$ iguais no Modelo 1 que no total equivale a 0,08 kcal/mol, no Modelo 2 é de 0,04 kcal/mol e 0,06 kcal/mol no Modelo 4. Vale ressaltar que no Modelo 2 não houve energia de ligação corrigida entre as moléculas (Tab. 6, coluna 7). No Modelo 1 a $\Delta E_{Distorção}$ é maior que sua ΔE_C e no Modelo 4 representa no total de 16% da sua ΔE_C . Para o Modelo 3, onde encontrou-se a geometria mais estável nesse dímero, as $\Delta E_{Distorção}$ são diferentes com 0,05 e 0,04 kcal/mol que no total representa aproximadamente 17% da sua ΔE_C .

O trímero $2\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ não possui muita diferença na distorção entre os modelos na molécula de H_2O (M1) sendo que no Modelo 1 e 3 são iguais com 0,03 kcal/mol e no Modelo 2 e 4 com 0,01 e 0,02 kcal/mol, respectivamente, essas energias representam o intervalo de 0,5-1% da ΔE_C , entre os modelos. Na molécula 2 (M2), o CO_2 interagindo com o H_2O por ligação de hidrogênio (Fig. 7a), apresenta a mesma energia de distorção de 0,08 kcal/mol nos Modelos 1 e 4, a menor distorção no Modelo 2 de 0,04 kcal/mol e a maior no Modelo 3 de 0,10 kcal/mol. Apesar da M2 ter energia de distorção diferentes no Modelo 3 e 4, notou-se que, estas apresentam a mesma fração das suas respectivas ΔE_C de 2,5%. A molécula 3 (M3), o CO_2 que interage com o oxigênio do H_2O , apresentou a maior $\Delta E_{Distorção}$ entre os monômeros em todos os modelos e entre eles a maior distorção foi no Modelo 3 de 0,21 kcal/mol. Além da M2, a M3 também apresenta distorção iguais nos Modelos 1 e 4 de 0,15 kcal/mol e diferentes nos demais modelos. Porém, notou-se que a distorção da M3 nos Modelos 1 e 2 representam os mesmos 6% das suas respectivas ΔE_C e nos Modelos 3 e 4 representam 5%. No total a $\Delta E_{Distorção}$ desse sistema possui 10% da ΔE_C no Modelo 1 e varia de 8,0-8,7% nos demais modelos.

$\Delta E_{\text{Distorção}}$	Modelo 1					Modelo 2					Modelo 3					Modelo 4				
Aglomerados	M1	M2	M3	M4	TOTAL	M1	M2	M3	M4	TOTAL	M1	M2	M3	M4	TOTAL	M1	M2	M3	M4	TOTAL
$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$	0,13	0,01	X	X	0,14	0,07	0,01	X	X	0,08	0,16	0,01	X	X	0,17	0,11	0,01	X	X	0,12
$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{CO}_3$	0,21	0,11	X	X	0,32	0,14	0,11	X	X	0,25	0,18	0,09	X	X	0,27	0,22	0,09	X	X	0,31
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}_2$	0,02	0,16	X	X	0,18	0,01	0,10	X	X	0,11	0,02	0,20	X	X	0,22	0,01	0,14	X	X	0,15
CO_2+CO_2	0,04	0,04	X	X	0,08	0,02	0,02	X	X	0,04	0,05	0,04	X	X	0,09	0,03	0,03	X	X	0,06
$\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{CO}_2$	0,03	0,08	0,15	X	0,26	0,01	0,04	0,11	X	0,16	0,03	0,10	0,21	X	0,34	0,02	0,08	0,15	X	0,25
$\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{CO}_3$	0,21	0,21	0,21	X	0,63	0,13	0,13	0,21	X	0,47	0,17	0,17	0,22	X	0,56	0,20	0,20	0,22	X	0,62
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}_2+\text{CO}_2$	0,03	0,08	0,17	X	0,28	0,01	0,04	0,13	X	0,18	0,03	0,10	0,25	X	0,38	0,02	0,08	0,17	X	0,27
$\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{CO}_2$	0,02	0,02	0,02	X	0,06	0,03	0,03	0,03	X	0,09	0,06	0,06	0,06	X	0,18	0,05	0,05	0,05	X	0,15
$\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$	0,10	0,08	0,10	0,02	0,30	0,05	0,07	0,06	0,02	0,20	0,11	0,13	0,12	0,03	0,39	0,09	0,10	0,09	0,02	0,30
$\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{CO}_3$	0,06	0,18	0,18	0,26	0,68	0,04	0,11	0,11	0,26	0,52	0,07	0,18	0,18	0,31	0,74	0,06	0,17	0,17	0,29	0,69
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{CO}_2$	0,01	0,18	0,06	0,05	0,30	0,01	0,14	0,04	0,05	0,24	0,01	0,27	0,07	0,10	0,45	0,01	0,20	0,05	0,07	0,33
$\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{CO}_2+\text{CO}_2$	0,02	0,04	0,02	0,02	0,10	0,03	0,02	0,03	0,03	0,11	0,05	0,04	0,06	0,06	0,21	0,04	0,03	0,04	0,05	0,16

Tabela 7 – Energia de distorção calculada por B3LYP/6-311++G(d,p) (Modelo 1), B3LYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 2), BHandHLYP/6-311++G(d,p) (Modelo 3) e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 4) das respectivas molécula 1 (M1), molécula 2 (M2), molécula 3 (M3) e da molécula 4 (M4) em cada sistema sistemas.

O H_2CO_3 no sistema $2\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ no Modelo 1 apresentou a mesma distorção que os dióxidos de carbonos. No geral os CO_2 possui a mesma distorção em cada modelo. As maiores distorções em cada monômeros ocorreram sem muita diferença entre os Modelos 1 e 4 sendo no total, respectivamente, de 0,63 e 0,62 kcal/mol, vale ressaltar que no Modelo 4 encontrou-se a geometria mais estável desse sistema. O ácido carbônico mostrou maior distorção que os dióxidos de carbonos de 0,21 kcal/mol nos modelos com o B3LYP, que representa aproximadamente 4,3% da ΔE_C , e 0,22 kcal/mol com BHandHLYP, que equivale aproximadamente a 3% ΔE_C , ou seja, são iguais nos modelos com o mesmo funcional e não apresenta muita diferença entre eles. No total, nos Modelos 1, 2, 3 e 4 a energia de distorção representa, respectivamente, 13%, 10%, 8% e 8,7%.

Para as moléculas do sistema $2\text{CO}_2 \cdots \text{CH}_3\text{OH}$ o metanol apresentou menor distorção que os dióxido de carbono sem variar muito entre os modelos com 0,03 kcal/mol no Modelo 1 e 3 e nos Modelos 2 e 4, respectivamente, de 0,01 e 0,02 kcal/mol. Entre os dióxidos de carbonos, o CO_2 (M3) que interage com o oxigênio do CH_3OH apresentou maior distorção, sendo iguais nos Modelos 1 e 4 com 0,17 kcal/mol, o Modelo 3 com 0,25 kcal/mol e o Modelo 2 com 0,13 kcal/mol. E o CO_2 (M2) que interage com o hidrogênio formando a ligação de hidrogênio apresentou a menor distorção, sendo também iguais nos Modelos 1 e 4 com 0,08 kcal/mol, de 0,10 kcal/mol no Modelo 3 e de 0,04 kcal/mol. Esse sistema possui maior energia de distorção no total, com o funcional B3LYP, no Modelo 1 que equivale a 9% da ΔE_C e, para o funcional BHandHLYP, no Modelo 3 com 8% da ΔE_C .

No trímero de CO_2 (Fig. 10d) as moléculas possuem a mesma distorção em cada modelo e são mais próximos nos modelos com mesmo funcional. Para os Modelos 1 e 2 são de 0,02 e 0,03 kcal/mol e nos Modelos 3 e 4 são de 0,06 e 0,05 kcal/mol, respectivamente. No total a $\Delta E_{\text{Distorção}}$ desse trímero de CO_2 representa 9%, 20%, 10% e 10,4%, respectivamente.

Para o tetrâmero $3\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$, ilustrado na figura 11a, a molécula M1 é o CO_2 que interage com o hidrogênio do H_2O formando a ligação de hidrogênio, M2 o CO_2 que interage com o carbono da M1 e oxigênio do H_2O e, a M3 é o CO_2 que interage somente com o H_2O . A molécula M4, que é o H_2O , possui a menor distorção desse sistema em todos os modelos, sendo de 0,03 kcal/mol no Modelo 3 e nos demais são iguais de 0,02 kcal/mol que representam no intervalo de 0,4-0,7% das suas respectivas ΔE_C . Os três CO_2 apresentam $\Delta E_{\text{Distorção}}$ semelhantes em cada modelo, sendo que, as diferenças de distorção entre essas moléculas são de 0,01 e 0,02 kcal/mol. No entanto, no Modelo 1 as M1 e M3 possuem a

mesma distorção de 0,10 kcal/mol que representa aproximadamente 3% da ΔE_C e a M2 com 0,08 kcal/mol que representa 2,3%. No Modelo 4 as M1 e M3 apresentam também a mesma distorção de 0,09 kcal/mol e a M3 é de 0,10 kcal/mol, desse modo, essas distorções representam aproximadamente 2% da energia de ligação corrigida. O Modelo 2 possui as menores distorções de 0,05 kcal/mol para a M1 que representa 1,7% da ΔE_C e de 0,07 e 0,06 kcal/mol para M2 e M3 que equivale, respectivamente, 2,4% e 2,1%. Já o Modelo 3 que apresentou a maior distorção de 0,11 kcal/mol na M1 que equivale a 2% da ΔE_C e de 0,13 e 0,12 kcal/mol nas M2 e M3 que representa 2,4% e 2,2%, respectivamente. Apesar de possuírem $\Delta E_{Distorção}$ diferentes entre os modelos a M1 nos Modelos 3 e 4 apresentam os mesmos 2% das suas respectivas ΔE_C , lembrando que no Modelo 3 encontrou-se para sistema a geometria mais estável. O mesmo ocorre na M2 onde sua distorção representa 2,4% da ΔE_C nos Modelos 2 e 3 e para M3 representam valores bem próximos no intervalo de 2,0-2,2% da ΔE_C nos Modelos 2, 3 e 4. A energia de distorção no total desse sistema possui a maior fração da ΔE_C no Modelo 1 de aproximadamente de 9% e mais próximas nos demais modelos sendo no Modelo 2 e 3 de 7%, respectivamente, e no Modelo 4 de 6,5%.

Para o aglomerado $3\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$, ilustrado na figura 11b, a M4 é a molécula do ácido carbônico, M2 e M3 são os CO_2 's que interagem com o hidrogênio da M4 formando duas ligações de hidrogênio e M1 é o CO_2 de átomo 1C que está fora do plano dessas três moléculas. As moléculas M2 e M3 possuem a mesma distorção em cada modelo, sendo que, são iguais com 0,18 kcal/mol nos Modelos 1 e 3 e diferentes entre os Modelos 2 e 4 com 0,11 e 0,17 kcal/mol, respectivamente. Nos Modelos 2, 3 e 4 essas distorções representam os mesmos 2% da ΔE_C e no Modelo 1 é de 3%. A M1 apresentou a menor distorção entre as moléculas em todos os modelos, sendo que, são iguais nos Modelos 1 e 4 de 0,06 kcal/mol, vale ressaltar que essa distorção foi a mesma sofrida pelo trímero de CO_2 na estrutura mais estável (Fig. 10d) no Modelo 3. Para o Modelo 2 a M1 apresentou a distorção de 0,04 kcal/mol e no Modelo 3, onde possui a maior distorção entre os CO_2 's, é de 0,07 kcal/mol. As $\Delta E_{Distorção}$ da M1 representam no intervalo de 0,7-1% da ΔE_C . A M4 foi a molécula que apresentou a maior distorção desse sistema sendo iguais nos Modelos 1 e 2 com 0,26 kcal/mol e nos Modelos 3 e 4 foram de 0,31 e 0,29 kcal/mol, respectivamente. Entre os modelos de mesmo funcional apresentam uma semelhança nas frações que a $\Delta E_{Distorção}$ representa da ΔE_C , sendo que, nos Modelos 1 e 2 são de 4,5% e 4,6% e nos Modelos 3 e 4 são de 3,5% e 3,3%, respectivamente.

No aglomerado $3\text{CO}_2 \cdots \text{CH}_3\text{OH}$ (Fig. 12a) a molécula M1 é o metanol, M2 é o CO_2 com átomo 8C, M3 é o CO_2 com átomo 11C que interage com o hidrogênio da M1 formando a ligação de hidrogênio e M4 é o CO_2 com átomo 14C que interage com os dois dióxidos de carbonos. A molécula M1 apresentou a mesma distorção nos modelos de 0,01 kcal/mol que representa 0,3% da ΔE_C nos Modelos 1 e 2 e 0,2% nos Modelos 3 e 4. A M2 possui a maior e diferente distorção em todos modelos porém apresentou os mesmos 4,8% da ΔE_C nos Modelos 1, 2 e 3 e de 4,3% no Modelo 4. Na molécula M3 a distorção nos modelos com mesma base possui a diferença apenas de 0,01 kcal/mol que de modo geral representa a variação 1,1–1,6% das suas respectivas ΔE_C . Para a molécula M4 a sua distorção é a mesma de 0,05 nos Modelos 1 e 2 e nos Modelos 3 e 4, respectivamente, de 0,10 e 0,07 kcal/mol. Ainda na M4, apesar da distorção ser diferente nos Modelos 2 e 3 apresentam quase a mesma fração da ΔE_C , respectivamente, de 1,7% e 1,8%, já o Modelo 1 apresenta 1,3% e no Modelo 4 de 1,5%. No total esse sistema apresenta energia de distorção diferente, porém no Modelo 1 e 3, que possuem a mesma base, apresentam o mesmo 8% da ΔE_C e no Modelo 2 de 8,2%, somente no Modelo 4 maior diferença com 7%.

Para o tetrâmero de CO_2 (Fig. 12b) a molécula M1 é o CO_2 com átomo 1C, M3 com átomo 7C e M4 com o átomo 10C formam a mesma estrutura do trímero ilustrado na figura 10d e a M2 com átomo 4C interage por fora. Nota-se que as moléculas M1, M2 e M3 possuem mesma distorção que o trímero (Fig. 10d) nos Modelos 1 e 2 que representa 2,4% e 5,3% da ΔE_C , respectivamente. Ainda, no Modelo 1 e 2 a M2 possui a distorção de 0,04 e 0,02 kcal/mol que equivale, respectivamente, 4,8% e 3,5% da ΔE_C . Para o Modelo 3 as M3 e M4, também, apresentaram mesma distorção que o trímero de 0,06 kcal/mol que equivale a 3% da ΔE_C , porém M1 e M2 diferentes de 0,05 e 0,04 kcal/mol que representa, respectivamente, 2,5% e 2%. No Modelo 4 somente a M4 possui distorção igual do trímero de 0,05 kcal/mol que representa 3,2% da energia de ligação corrigida. Ainda, no Modelo 4 a M1 e M3 possuem a mesma distorção de 0,04 kcal/mol que equivale a 2,5% da ΔE_C e na M2 de 0,03 kcal/mol com 2%. No total a energia de distorção nos Modelos 3 e 4 são diferentes, respectivamente, de 0,21 e 0,16 kcal/mol, porém apresentam frações da energia de ligação corrigida próximas, respectivamente, de 10,5% e 10,1%. Já a energia de distorção total nos Modelos 1 e 2 são quase iguais de 0,10 e 0,11 kcal/mol e apresentam frações da ΔE_C diferentes de 12% e 19%.

Analisando o H_2O , notou-se que não alterou sua distorção no Modelo 1 permanecendo 0,01 kcal/mol e no Modelo 2 permaneceu a mesma distorção no dímero e trímero, também, de

0,01 kcal/mol e no tetrâmero mudou para 0,02 kcal/mol. Ainda no H₂O, não alterou significativamente sua distorção nos Modelos 3 e 4, sendo que, no dímero são, respectivamente, de 0,02 e 0,01 kcal/mol. Para o trímero e tetrâmero suas distorções são iguais nos Modelos 3 e 4, respectivamente, de 0,03 e 0,02 kcal/mol.

O H₂CO₃ vai aumentando significativamente sua distorção ao acrescentar moléculas de CO₂. Aumenta em 0,10 kcal/mol do dímero para o trímero e do trímero para tetrâmero em 0,05 kcal/mol nos Modelos 1 e 2. Nos Modelos 3 e 4 aumenta em 0,13 kcal/mol do dímero para o trímero, ainda nesses modelos, a distorção aumenta, respectivamente, em 0,09 e 0,07 kcal/mol do trímero para o tetrâmero.

No CH₃OH não ocorre alterações significativas nas suas distorções, sendo que, são iguais nos Modelos 1 e 3 para os dímero, trímero e tetrâmero, respectivamente, de 0,02, 0,03 e 0,01 kcal/mol. Os Modelos 2 e 4 apresentaram a mesma distorção nos sistemas de 0,01 kcal/mol a exceção no ultimo modelo que é de 0,02 kcal/mol.

Notou-se que a maior distorção possível do CO₂ ocorre quando interage com o oxigênio do H₂O, H₂CO₃ ou CH₃OH. Também, as maiores distorções no total ocorreram nas estruturas encontradas no Modelo 3, exceto, no sistema que contem H₂CO₃ para o dímero e trímero no Modelo 1 e com valor próximo do Modelo 4.

3.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Como descrito na seção 2.9 pode ou não haver polarização na molécula, se os átomos possuem eletronegatividade iguais ou quando a resultante dessas diferenças é nula a molécula é apolar e se forem diferentes é polar. Átomos eletronegativos atraem com maior intensidade elétrons gerando um deslocamento da nuvem eletrônica em átomos ou moléculas formando um momento de dipolo elétrico. Sendo que, distribuições assimétricas de cargas geram maiores momentos de dipolo e distribuições simétricas geram momentos de dipolo menores. Ou seja, quanto maior for a diferença de eletronegatividade maior será o momento de dipolo da ligação.

Então, o momento de dipolo elétrico é a medida da polaridade do sistema e podemos defini-lo como um vetor de atração de elétrons, separação das cargas negativas e positivas, em função da eletronegatividade, sendo orientado das cargas positiva para a negativa. Quando consideradas cargas pontuais define-se

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{x}_i \quad 3.11$$

onde, $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo determinado pela soma do produto das cargas q_i com a posição vetorial \vec{x}_i das mesmas. E quando consideradas cargas contínuas o momento de dipolo elétrico é definido por:

$$\vec{\mu} = \int \rho(\vec{x})\vec{x}dV \quad 3.12$$

onde ρ é a densidade de carga em determinado volume.

O momento de dipolo é expresso no SI em Cm, no entanto, a nível molecular é mais conveniente expressá-lo em Debye (D), onde, $1\text{Cm} \approx 2,99\text{ D}$. Os momentos de dipolo elétrico calculados pelos todos os modelos deste trabalho estão na segunda coluna da tabela 8.

Pode-se reescrever a equação do momento de dipolo por expansão em série de Taylor, sujeito a um pequeno campo elétrico E, da seguinte forma:

$$\vec{\mu}(E) = \vec{\mu}(0) + \sum_{j=x}^z \alpha_{ij}\vec{E}_j + \frac{1}{2} \sum_{j=x}^z \sum_{k=x}^z \beta_{ijk} \vec{E}_j \vec{E}_k + \dots \quad 3.13$$

Onde, $\vec{\mu}(0)$ é o momento de dipolo permanente sem a aplicação do campo elétrico, α_{ij} são os tensores de polarizabilidade nos eixos cartesianos e β_{ijk} define a primeira hiperpolarizabilidade. O segundo termo da equação 3.13 define o momento de dipolo com a aplicação do campo E, e pode escrevê-lo como:

$$|\mu| = \alpha|E| \quad 3.14$$

Também, pode-se expressar a energia U da carga em série de Taylor, desprezando o termo de hiperpolarizabilidade, como:

$$U(E) = U(0) + \sum_{i=x}^z \mu(0)E_i + \frac{1}{2} \sum_{i=x}^z \sum_{j=x}^z \alpha_{ij}E_iE_j + \dots \quad 3.15$$

Aplicando a técnica de campo finito com a primeira derivada da energia em relação à componente do campo elétrico pode-se determinar o momento de dipolo, dado por:

$$\mu_{e,i} = \left(\frac{\partial U}{\partial E_x} \right)_0 \quad 3.16$$

e pela segunda derivada determina-se a polarizabilidade que é dada por:

$$\alpha_{xx} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_x^2} \right)_0 \quad 3.17$$

O subíndice zero (0) significa que os valores onde o campo elétrico é nulo [52].

Com os vários componentes da polarizabilidade podemos determinar grandezas importantes na física molecular e na química quântica. Uma delas é a polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) que mede o quanto uma nuvem eletrônica de um sistema sofre distorção na interação com um campo elétrico e pode ser determinada por [8, 52]:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad 3.18$$

E, a outra grandeza é anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) que é de grande importância na determinação do longo alcance das forças intermoleculares e pode ser usada para determinar o momento de quadrupolo molecular, anisotropia de magnetizabilidade e hiperpolarizabilidade molecular dada por [8,75-77]:

$$\begin{aligned} (\Delta\alpha)^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] \\ + 3 [(\alpha_{xy})^2 + (\alpha_{xz})^2 + (\alpha_{yz})^2] \end{aligned} \quad 3.19$$

Os cálculos das grandezas momento de dipolo (μ), polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) e anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) estão na tabela 8 e foram determinados usando técnica de gradiente incluídas no pacote do programa Gaussian 03 [69]. Na primeira coluna estão os sistemas moleculares das moléculas isoladas e dos aglomerados, na segunda estão os valores dos momentos de dipolos, na terceira coluna estão os valores das polarizabilidades médias e na quarta coluna estão as anisotropias de polarizabilidades.

Aglomerados	μ				$\bar{\alpha}$				$\Delta\alpha$			
	B3LYP		BHandHLYP		B3LYP		BHandHLYP		B3LYP		BHandHLYP	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2
CO₂	0,00	0,00	0,00	0,00	14,65	16,86	13,80	15,93	12,03	13,99	15,98	13,02
H₂O	2,16	1,85	2,18	1,91	7,38	9,47	6,80	8,70	1,41	1,12	1,56	1,24
H₂CO₃	0,12	0,31	0,17	0,35	23,89	26,44	21,92	24,37	12,02	11,63	10,66	10,22
CH₃OH	1,89	1,65	1,91	1,69	18,96	21,66	17,86	20,34	2,42	3,42	2,17	3,09
1CO₂---H₂O	2,43	2,04	2,49	2,30	22,86	26,44	21,30	24,67	15,56	12,51	14,88	12,19
1CO₂...H₂CO₃	0,22	0,05	0,16	0,10	39,54	43,91	36,45	40,63	24,33	22,43	22,14	20,17
1CO₂---CH₃OH	2,26	2,06	2,30	2,13	34,37	38,52	32,25	36,15	15,27	14,06	14,43	13,25
1CO₂---CO₂	0,13	0,19	0,18	0,23	29,98	34,17	28,27	32,27	17,28	15,77	21,17	14,82
2CO₂...H₂O	2,12	1,92	2,12	1,94	38,78	44,12	36,18	41,25	25,24	22,63	23,20	20,75
2CO₂...H₂CO₃	0,58	0,43	0,46	0,32	54,80	60,97	50,64	56,53	37,03	33,85	33,25	30,38
2CO₂...CH₃OH	1,97	1,78	1,97	1,80	50,62	56,61	47,46	53,10	27,96	26,46	25,35	24,12
2CO₂---CO₂	0,00	0,01	0,00	0,01	45,94	51,57	43,33	48,66	26,82	24,44	25,06	23,01
3CO₂...H₂O	2,23	2,07	2,22	2,09	54,47	60,97	50,90	57,02	35,96	31,02	33,34	28,68
3CO₂...H₂CO₃	0,53	0,40	0,38	0,27	70,40	77,58	65,33	72,10	35,91	32,66	32,07	29,07
3CO₂...CH₃OH	2,13	1,95	2,08	1,94	66,66	74,22	62,54	69,67	35,43	27,81	33,93	32,63
3CO₂---CO₂	0,15	0,19	0,21	0,23	61,15	68,95	57,68	65,02	38,59	36,37	36,78	34,04

Tabela 8 – Valores do momento de dipolo elétrico (μ), polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) e anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) calculados pelo funcional B3LYP com a base B1: 6-311++G(d,p); e com a base B2: aug-cc-pVDZ.

3.3.1 Momento de Dipolo Elétrico

Será analisado nesta seção o momento de dipolo das moléculas isoladas CO₂, H₂O, H₂CO₃ e CH₃OH e também os aglomerados constituídos por essas moléculas em todos os modelos e os resultados estão na segunda coluna na tabela 8.

Como esperado todos os modelos deveriam e possuem momento de dipolo nulo para o CO₂ isolado. E esses modelos apresentaram o mesmo padrão de momento de dipolo nos aglomerados, ilustrados na figura 13. Notou-se, na figura 13, que o H₂O isolado possui maior momento de dipolo em cada modelo, o segundo maior é o CH₃OH e o menor é H₂CO₃ e continuam nessa ordem ao acrescentar as moléculas de CO₂.

Observou-se que, nos Modelos 1 e 3 as moléculas isoladas de H_2O e CH_3OH apresentaram a mesma diferença de 0,27 D entre seus momentos de dipolos e nos Modelos 2 e 4 são aproximadamente iguais, respectivamente, de 0,20 e 0,22 D. Também, em quase todos os aglomerados os resultados são semelhantes nos funcionais com mesma base, em alguns possuem o mesmo momento de dipolo.

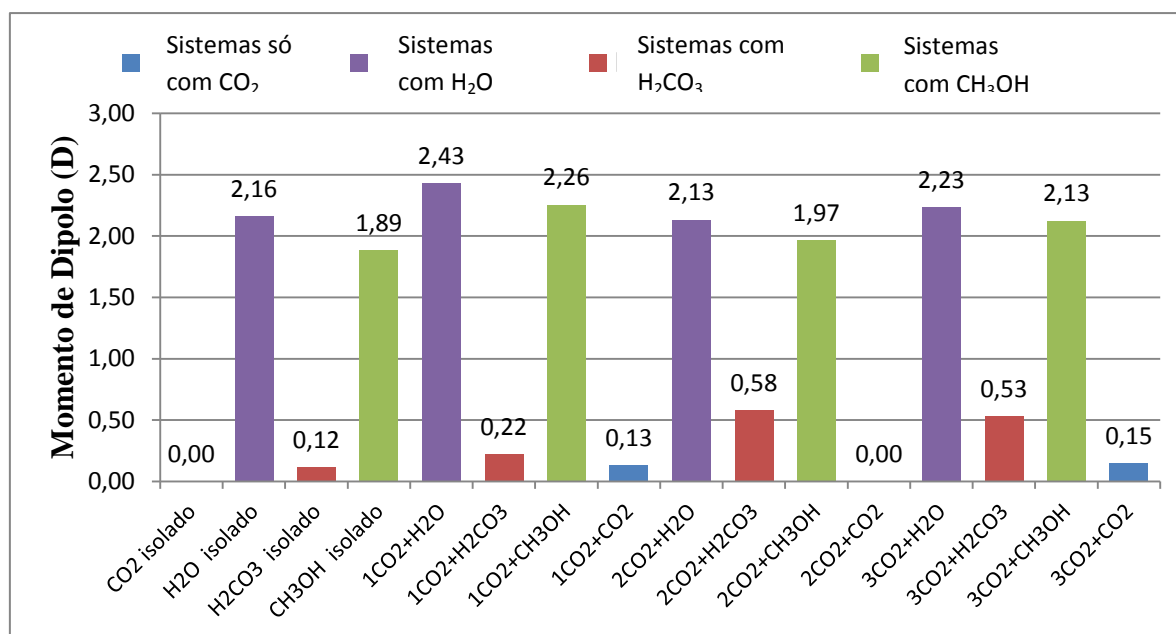


Figura 13 – Valores dos momentos de dipolos elétricos (μ) calculados pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Nos aglomerados $n\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$, $n = 0, 1, 2$ e 3 , notou-se uma oscilação ao acrescentar dióxido de carbono. O momento de dipolo aumenta com 1CO_2 , diminui com 2CO_2 e torna a aumentar com 3CO_2 . O aglomerado $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ apresentou maior momento de dipolo em todos os modelos, entre eles no funcional BHandHLYP com a base B1 apresentou 2,49 D que é o maior entre os aglomerados com a água. Vale ressaltar que, esse modelo apresentou menor distância de interação, maior energia de distorção e é mais estável. Já $2\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ o momento de dipolo é maior que o do H_2O isolado nos modelos exceto no Modelo 4 com diferença apenas de 0,03 D.

Na interação $n\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$, o H_2CO_3 isolado possui menor momento de dipolo no Modelo 1 e ao acrescentar CO_2 este vai aumentando até 2CO_2 , porém na interação com 3CO_2 diminui 0,05 D. O maior momento de dipolo ocorreu no Modelos 1 com 2CO_2 . Notou-se que, H_2CO_3 isolado no Modelo 4 possui maior momento de dipolo. Aos demais modelos ocorrem a mesma oscilação que na interação com H_2O . No Modelo 2 na interação com 1CO_2 , em comparação com os aglomerados, quase não existe momento de dipolo com 0,05 D.

Nas interações dos dióxidos de carbonos com o metanol também apresentou a mesma oscilação descrito anteriormente. Nenhum aglomerado mostrou momento de dipolo menor que o CH₃OH isolado. O maior momento de dipolo encontrado foi na interação do metanol com 1CO₂, isso ocorreu em todos os modelos.

Para aglomerados somente de CO₂, na interação com 2CO₂ (figura 10d) quase não apresentou momento de dipolo onde são nulos nos Modelos 1 e 3 e para os Modelos 2 e 4 é de 0,01 D e pode ser considerado nulo. Os Modelos 1 e 3 apresentaram momentos de dipolos com diferenças, respectivamente, de 0,02 e 0,03 D entre os aglomerados com 1CO₂ e 4CO₂, e nos Modelos 2 e 4 são iguais.

3.3.2 Polarizabilidade Média ($\bar{\alpha}$)

Nesta seção será analisado o quanto a nuvem eletrônica de cada sistema sofre distorção nas interações, ou seja, a polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$), seus valores estão na terceira coluna da tabela 8.

Analisando a figura 14, nota-se que, o H₂CO₃ isolado possui maior polarizabilidade média, a segunda maior é com o CH₃OH, a terceira é com CO₂ e a menor é com o H₂O e torna-se um padrão também para os aglomerados, ao acrescentar CO₂, em todos os modelos (Tab. 8).

Observa-se que, há certa semelhança nos valores da polarizabilidade média, mesmo aumentando o número de CO₂ nas interações, entre os sistemas H₂CO₃ e CO₂---H₂O, CO₂...H₂CO₃ e 2CO₂...H₂O e, também entre, 2CO₂...H₂CO₃ e 3CO₂...H₂O. As diferenças entre esses respectivos sistemas são de 1,00 u.a., 0,83 u.a. e 0,33 u.a no funcional B3LYP na base B1 e, na base B2 o primeiro e terceiro sistema não apresentaram diferenças sendo no segundo é de 0,21 u.a.. Ainda nesses sistemas, no funcional BHandHLYP na base B1 a diferença é, respectivamente, de 0,62 u.a., 0,27 u.a. e 0,26 u.a e na base B2 é de 0,3 u.a, 0,62 u.a e 0,49 u.a.

A polarizabilidade média é crescente com o aumento de CO₂ nos sistemas moleculares em todos os modelos, ilustrado na figura 14 e na tabela 8. Sendo que, de modo geral os valores são mais próximos nos modelos de mesma base, onde, com a base B1 apresentaram as menores polarizabilidades médias e com a base B2 as maiores. No entanto, entre os funcionais o BHandHLYP na base B1 possui a menor $\bar{\alpha}$ e o B3LYP na base B2 a maior.

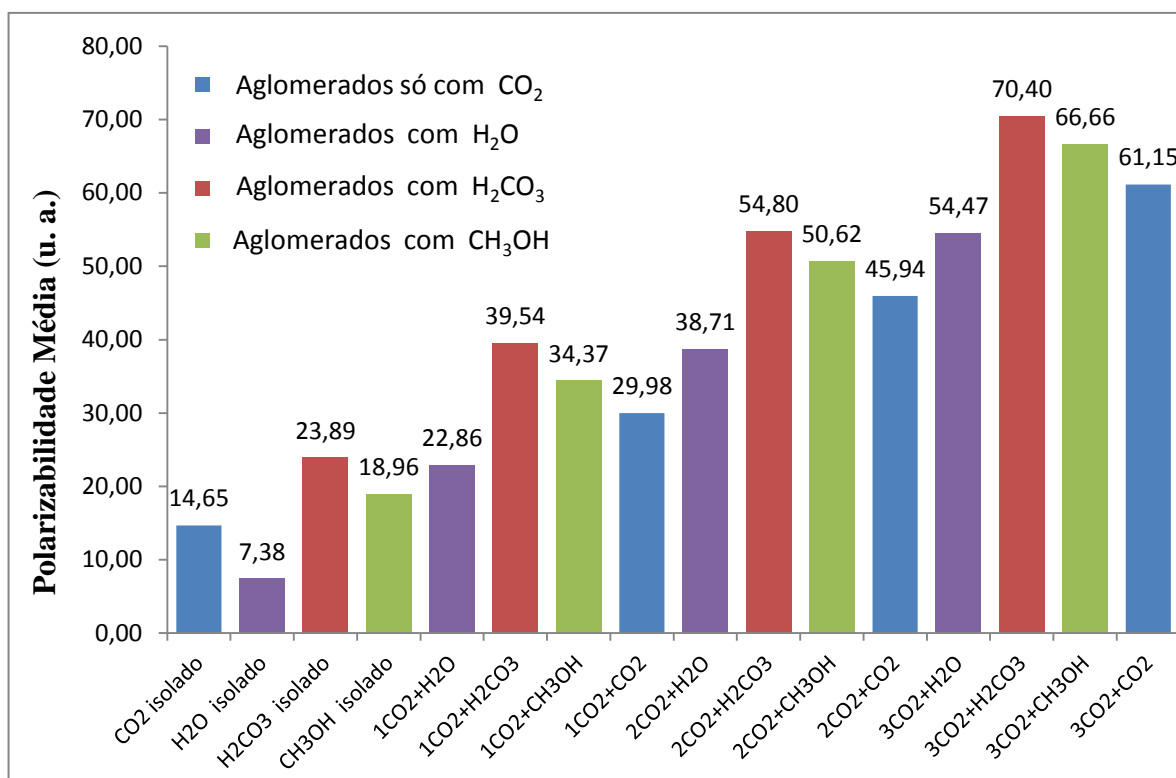


Figura 14 – Valores das polarizabilidades médias ($\bar{\alpha}$) calculadas pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

3.3.3 Anisotropia de Polarizabilidade ($\Delta\alpha$)

Analisa-se nesta seção a anisotropia de polarizabilidade, onde os valores de todos os sistemas estão na última coluna da tabela 8. De todas as suas aplicabilidades a propriedade mais importante neste trabalho trata-se de quanto a molécula é simétrica. Pois, o esperado é anisotropia aproximadamente nula para uma molécula esfericamente simétrica isolada a qual não temos neste trabalho.

O CO₂ possui anisotropia no intervalo de 13,02–17,02 u.a., ilustrado na tabela 8 e pode ser observado na figura 15. No entanto, o H₂O e CH₃OH apresentaram maior simetria, pois suas anisotropias são as mais baixas em média de 1,33 e 2,78 u.a. Com os valores da tabela 8 nota-se que a variação da anisotropia em todos os modelos é similar ao da figura 15 onde são os valores do B3LYP na base B1.

Entre os aglomerados de CO₂ isolado e 2CO₂ o funcional B3LYP na base B1 apresentou menor diferença na anisotropia com apenas 0,26 u.a e BHandHLYP na mesma base a maior com 5,19 u.a. Ainda entre estes funcionais, na base B2 a diferença de anisotropia nos mesmos aglomerados são aproximadamente iguais de 1,78 e 1,80 u.a e ocorrendo o mesmo entre 2CO₂ e 3CO₂ com 8,67 e 8,19 u.a.. Ou seja, a simetria não varia muito da

molécula isolada para o aglomerado com 2CO₂. Também, entre 2CO₂ e 3CO₂ a maior diferença no aumento da anisotropia foi encontrada para o B3LYP na base B1 de 9,54 u.a. E por fim em 3CO₂ e 4CO₂ a diferença no aumento é próxima entre os modelos em média de 11,61 u.a. Então, nos aglomerados somente de dióxido de carbono a anisotropia é crescente conforme o aumento do aglomerado. e sua simetria não varia muito da molécula isolada para o aglomerado com 2CO₂.

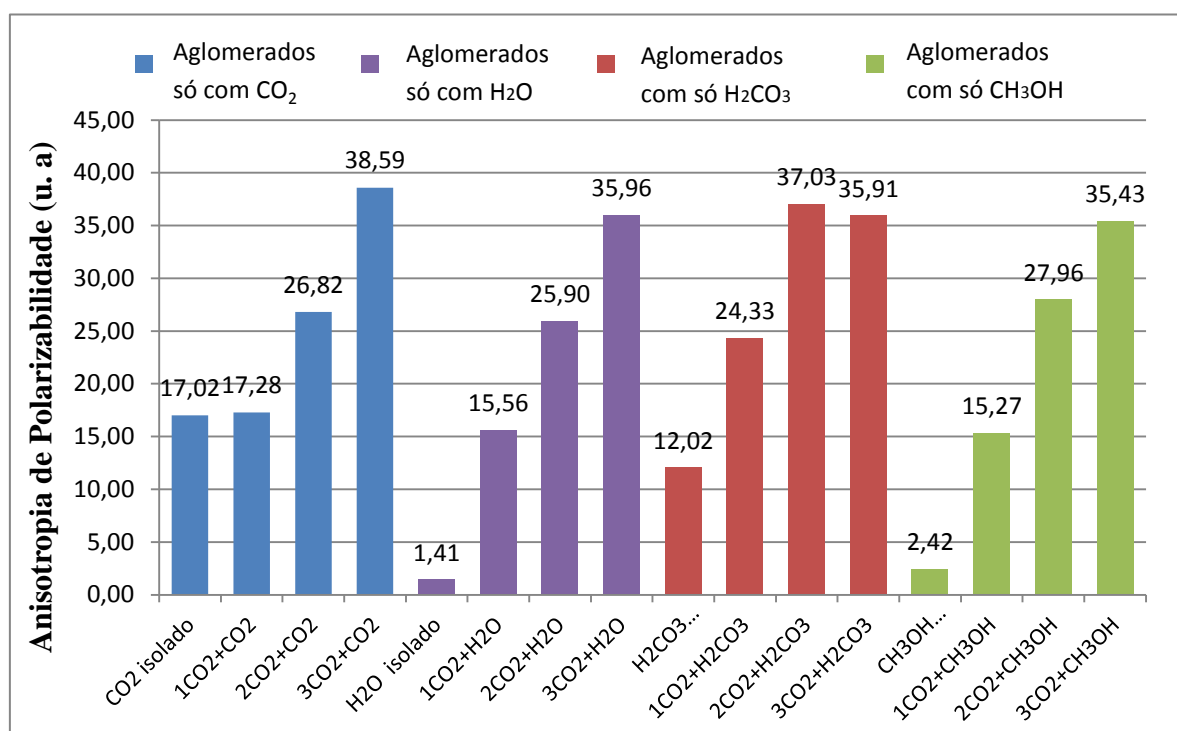


Figura 15 – Valores das anisotropias de polarizabilidades ($\Delta\alpha$) calculadas pelo modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

Para as interações com H₂O, desta isolada até a interação com 3CO₂ a variação entre os sistemas diminui nos modelos exceto no funcional BHandHLYP na base B1 onde os valores oscilam. As diferenças das anisotropias entre os sistemas com 1CO₂ e 2CO₂ no funcional B3LYP nas bases B1 e B2 são, respectivamente, de 10,34 e 10,12 u.a. e para o BHandHLYP de 8,32 e 8,56 u.a., ou seja, apresentam valores aproximados em cada funcional mostrando uma dependência funcional. Já entre os sistemas H₂O isolado e com 1CO₂ as diferenças apresentam valores próximos em cada base, ou seja, no funcional B3LYP e BHandHLYP na base B1, respectivamente, de 14,15 e 13,32 u.a e na base B2, respectivamente, de 11,39 e 10,95 u.a.. E ocorrendo o mesmo entre os sistemas com 2CO₂ e 3CO₂ na base B1 nos funcionais, respectivamente, de 10,06 e 10,14 u.a. e na base B2 de 8,39 e 7,93 u.a..

A diferença da anisotropia entre os sistemas H_2CO_3 isolado e $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$ possui variação aproximadamente igual entre os sistemas $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$ e $2\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$ sendo para os funcionais B3LYP e BHandHLYP na base B1, respectivamente, de 12,31 e 12,70 u.a. e 11,48 e 11,11 u.a. e, para a base B2 de 10,80 e 11,42 u.a. e 9,95 e 10,21 u.a.. Nota-se que nos sistemas com H_2CO_3 isolado e interagindo com até 2CO_2 a anisotropia aumenta e tende a manter sua variação, porém quando interage com 3CO_2 , em todos os modelos, além da variação cair bruscamente ela torna-se menor que o sistema anterior, como ilustrado na figura 15, em média de 1,20 u.a..

Nas interações com o CH_3OH , de forma crescente de CO_2 a diferença de anisotropia entre os sistemas CH_3OH isolado e $\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ apresenta valores próximos dos sistemas $\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ e $2\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ para os funcionais na base B1 de 12,85 e 12,69 u.a. e na base B2 de 10,64 e 12,40 u.a. e, para o BHandHLYP na base B1 de 12,26 e 10,92 u.a. e na base B2 de 10,16 e 10,87 u.a.. Nota-se que, a anisotropia aumenta com o acréscimo de CO_2 , porém a sua diferença entre os sistemas diminui na base B1 sendo de forma significativa entre os sistemas com 2CO_2 e 3CO_2 no funcional B3LYP para 7,47 u.a. e no BHandHLYP para 8,58 u.a. A diferença de anisotropia na base B2 oscila, mas também diminui de forma significativa entre os sistemas com 2CO_2 e 3CO_2 em BHandHLYP para 8,51 u.a. e bruscamente no funcional B3LYP para 1,35 u.a..

Nota-se que os sistemas com H_2O e CH_3OH isolados ou interagindo com 1CO_2 possuem anisotropias aproximadamente iguais na base B1 com diferença apenas de 0,29 u.a. no funcional B3LYP e em BHandHLYP de 0,45 u.a.. Também, a anisotropia possui valores próximos entre $2\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$ nesses funcionais na base B1, respectivamente, de 1,57 e 1,06 u.a.. Porém, esses sistemas possuem $\Delta\alpha$ aproximadamente iguais nesses funcionais na mesma base B2, respectivamente, de 0,20 e 0,58 u.a.. Na base B2 são os sistemas CO_2 isolado e $\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ que apresentam $\Delta\alpha$ aproximadamente iguais para o B3LYP com diferença de 0,07 u.a. e para BHandHLYP de 0,23 u.a..

Nas interações com 3CO_2 com as moléculas de H_2O , H_2CO_3 e CH_3OH apresentaram anisotropias aproximadamente iguais no funcional B3LYP na base B1 com diferença em média de 0,35 u.a. Também, na base B1 com o funcional BHandHLYP a anisotropia do sistema $2\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$ é aproximadamente igual dos sistemas H_2O e CH_3OH interagindo com 3CO_2 que possuem em média de 0,45 u.a.. No entanto, os funcionais B3LYP e BHandHLYP na base B2 apresentaram valores próximos somente no H_2O e H_2CO_3 ao interagirem com os 3CO_2 com diferença, respectivamente, de 1,64 e 0,39 u.a.

3.4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS

Nesta seção será analisado a absorção de energia nas moléculas CO_2 , H_2O , H_2CO_3 e CH_3OH isoladas e nos seus respectivos aglomerados.

Primeiramente analisou-se a absorção de energia em todos os modos vibracionais. E um dos principais objetivos deste trabalho é analisar com que potencial essas moléculas e suas interações influenciam no efeito estufa [3]. Então, depois analisou-se a absorção de energia e sua porcentagem absorvida somente no espectro da região chamada de janela atmosférica, sendo, a frequência considerada na faixa de 800 a 1400 cm^{-1} . Pois, a radiação existente nesta faixa é a refletida pela superfície terrestre, ou seja, o infravermelho e, os gases que absorvem nesta região participam do efeito estufa e quando intensificado influenciam no aquecimento global [1].

Na tabela 9 estão os valores associados à absorção da radiação nos modelos utilizados na pesquisa neste trabalho. Na primeira coluna estão os sistemas moleculares organizados na ordem crescente de CO_2 , ou seja, da molécula isolada até a interação com 3CO_2 . Nas demais colunas estão os respectivos modelos onde cada um contém os valores da intensidade total (I_{Total}) de absorção da radiação, a intensidade na janela atmosférica (I_{JA}) e o percentual entre essas duas.

Aglomerados	MODELO 1			MODELO 2			MODELO 3			MODELO 4		
	I_{Total}	I_{JA}	%	I_{Total}	I_{JA}	%	I_{Total}	I_{JA}	%	I_{Total}	I_{JA}	%
CO₂ isolado	777,75	0,00	0,00	714,10	0,00	0,00	985,08	0,00	0,00	906,57	0,00	0,00
1CO₂---CO₂	1575,57	0,16	0,01	1463,09	0,07	0,00	1997,02	0,00	0,00	1863,65	0,00	0,00
2CO₂---CO₂	2420,32	0,63	0,03	2217,54	0,54	0,02	3067,83	0,00	0,00	2822,97	0,00	0,00
3CO₂---CO₂	3221,27	0,78	0,02	2981,62	0,60	0,02	4090,47	0,00	0,00	3787,26	0,00	0,00
H₂O isolado	132,64	0,00	0,00	136,02	0,00	0,00	169,62	0,00	0,00	169,17	0,00	0,00
1CO₂---H₂O	1318,43	0,32	0,02	1161,54	0,22	0,00	1588,75	0,42	0,03	1392,73	0,00	0,00
2CO₂---H₂O	2294,53	1,87	0,08	2058,79	1,66	0,08	2809,61	0,00	0,00	2539,37	0,00	0,00
3CO₂---H₂O	3012,70	2,29	0,08	2728,52	1,95	0,07	3708,42	0,00	0,00	3380,51	0,00	0,00
H₂CO₃ isolado	1824,74	524,69	28,75	1656,69	491,02	29,64	2044,21	581,68	28,46	1856,06	548,03	29,53
1CO₂---H₂CO₃	2823,60	517,32	18,32	2602,02	467,91	17,98	3236,43	570,78	17,64	2980,82	530,51	17,80
2CO₂---H₂CO₃	3723,77	553,11	14,85	3447,25	508,52	14,75	4311,50	552,82	12,82	3986,07	510,44	12,81
3CO₂---H₂CO₃	4468,14	540,71	12,10	4090,26	497,60	12,17	5228,39	537,80	10,29	4797,06	496,51	10,35
CH₃OH isolado	489,36	150,89	30,00	435,79	143,13	32,84	524,79	140,72	26,82	472,57	126,70	26,81
1CO₂---CH₃OH	1246,63	141,82	11,38	1121,43	135,00	12,04	1483,17	133,33	8,99	1342,06	121,51	9,05
2CO₂---CH₃OH	2281,67	201,44	8,83	2099,74	189,06	9,00	2769,42	165,66	5,98	2556,59	151,53	5,93
3CO₂---CH₃OH	3160,90	158,45	5,01	2846,05	155,10	5,45	3843,94	149,60	3,89	3522,93	137,94	3,92

Tabela 9 – Valores das intensidades total (I_{Total}), na janela atmosférica (I_{JA}) e a porcentagem absorvidas na janela atmosférica calculadas com B3LYP/6-311++G(d,p) (Modelo 1), B3LYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 2), BHandHLYP/6-311++G(d,p) (Modelo 3) e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ (Modelo 4).

3.4.1 Intensidades Totais Absorvidas

Analisando a tabela 9, nota-se que, ao acrescentar CO_2 as intensidades totais das energias absorvidas aumentam. No entanto, as variações das intensidades vão diminuindo para os sistemas com H_2O conforme o acréscimo de CO_2 , e ocorrendo o mesmo nos sistemas com H_2CO_3 , em todos os modelos.

Nos aglomerados somente de dióxidos de carbonos a variação de absorção de energia apresentam valores aproximados. Nos Modelos 1 e 3 a intensidade oscila, sendo que, entre os dois últimos sistemas, $2\text{CO}_2\text{---CO}_2$ e $3\text{CO}_2\text{---CO}_2$, a variação diminui. Já nos Modelos 2 e 4 as variações de absorção aumentam. Para o Modelo 2, do CO_2 isolado até o aglomerado com 4CO_2 a variação é, respectivamente, de 748,99, 754,45 e 764,08 km/mol e para o Modelo 4, respectivamente, de 957,08, 959,32 e 964,29 km/mol.

Nota-se que, para os sistemas com o metanol em todos os modelos as variações das intensidades totais oscilam de forma que, também, entre os dois últimos sistemas, $2\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ e $3\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$, a variação diminui.

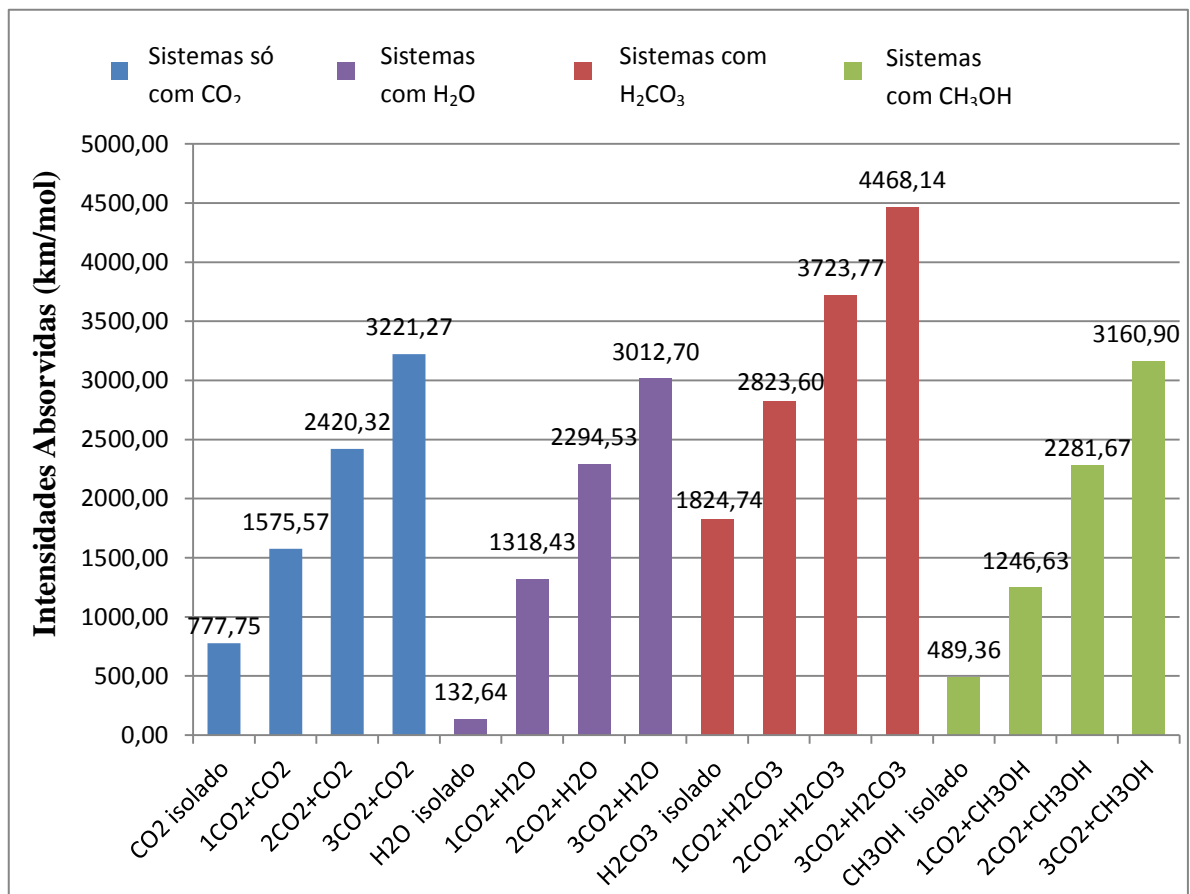


Figura 16 – Valores das intensidades totais de absorção de energia calculadas pelo Modelo 1.

O maior aumento na absorção de energia ocorreu nos sistemas com a água, entre o H₂O isolado e 1CO₂---H₂O com variação de 1185,79, 1025,51, 1419,13 e 1223,56 km/mol, respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4. O segundo maior foi nos sistemas com o ácido carbônico, também entre H₂CO₃ isolado e 1CO₂···H₂CO₃ com 998,86, 945,33, 1192,22 e 1124,76 km/mol. A variação de absorção total entre os aglomerados somente de CO₂ e os que contêm CH₃OH possuem valores próximos com diferença em média de 61,26 km/mol, entre as moléculas isoladas à interação com o terceiro dióxido de carbono.

Observa-se, na tabela 9, que os sistemas compostos somente de CO₂ e a água isolada apresentam claramente uma dependência funcional. É interessante que nos demais sistemas as intensidades de absorções tendem a ser próximas nos Modelos 1 e 4. Também, o Modelo 3 apresentou maior intensidade de absorção total do que os outros modelos em todos os aglomerados.

3.4.2 Intensidades Totais Absorvidas na Janela Atmosférica

Na janela atmosférica a frequência da radiação eletromagnética é considerada na faixa de 800 a 1400 cm^{-1} e observa-se na tabela 9 que as moléculas de CO₂ e H₂O isoladas não possuem absorções nesta região em todos os modelos.

Para o funcional BHandHLYP os aglomerados que contém H₂O e somente CO₂ apenas o CO₂---H₂O no Modelo 3 apresentou uma pequena intensidade de absorção na janela atmosférica com 0,42 km/mol que representa 0,03% da intensidade total e os demais aglomerados dessas moléculas não possuem absorção nesta região.

Nota-se que, esses mesmos aglomerados para o funcional B3LYP, ao acrescentar CO₂, as intensidades na janela atmosférica sofrem um pequeno aumento. Os aglomerados somente de dióxido de carbono apresentam intensidades baixíssimas no intervalo de 0,07–0,78 km/mol que equivale a 0–0,03% das intensidades totais. E nos aglomerados que contém água também apresentam baixa absorção. Sendo no sistema CO₂---H₂O de 0,32 e 0,22 km/mol, respectivamente, nos Modelos 1 e 2 e suas porcentagens em relação as intensidades totais podem ser consideradas nulas pois, respectivamente, são de 0 e 0,02% como mostra a tabela 9. Os aglomerados 2CO₂···H₂O e 3CO₂···H₂O possuem intensidades no intervalo de 1,66–2,29 km/mol que neste ultimo sistema no Modelo 2 equivale 0,07% das intensidades totais e nos demais são de 0,08%.

Para o H₂CO₃ isolado a energia absorvida na janela atmosférica é de 524,69, 491,02, 581,68 e 548,03 km/mol, respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4. E, para o CH₃OH isolado

é de 150,89, 143,13, 140,72 e 126,70 km/mol, respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4. Essas intensidades de absorção são significativamente altas quando as comparando aos aglomerados com a água e somente de dióxidos de carbonos.

Nos aglomerados com o ácido carbônico ao acrescentar CO_2 as intensidades de energias absorvidas na janela atmosférica apresenta em cada funcional um comportamento diferente (Tab. 9). Para o funcional B3LYP as intensidades oscilam de modo que a menor absorção é no aglomerado $\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ com 517,32 e 467,91 km/mol e a maior em $2\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ com 553,11 e 508,52 km/mol ambos os sistemas, respectivamente, nos Modelos 1 e 2. E, para o funcional BHandHLYP o aumento de CO_2 causa uma redução na absorção de energia na janela atmosférica nos intervalos de 581,68 – 537,80 km/mol e 548,03 – 496,41 km/mol, respectivamente, nos Modelos 3 e 4.

Analisando a tabela 9, observa-se que nos aglomerados com CH_3OH as intensidades oscilam em todos os modelos e são menores que com o ácido carbônico. Assim como nos aglomerados que contêm H_2CO_3 , com o metanol também apresenta menor absorção com um dióxido de carbono e a maior com dois dióxidos de carbonos em todos os modelos. Sendo as menores intensidades de 141,82, 135,00, 133,33 e 121,51 km/mol e as maiores de 201,44, 189,06, 165,66 e 151,53 km/mol, respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4. Nota-se, que os modelos com a base aug-cc-pVDZ, ou seja, os Modelos 2 e 4, possuem as menores intensidades de absorção de energia e, entre eles, o que apresenta a menor é o Modelo 4.

Com o ácido carbônico a porcentagem em relação as intensidades totais vai diminuindo ao acrescentar CO_2 e apresentam valores aproximadamente iguais entre os modelos de mesmo funcional. Nota-se que, a porcentagem no H_2CO_3 isolado são aproximadamente a 29% entre os funcionais e diminui ao interagir com o terceiro dióxido de carbono para 12% no B3LYP e 10% no BHandHLYP. Nas interações entre um e dois CO_2 ocorre uma redução em média de 3,25% nos modelos com o funcional B3LYP e de 4,90% no BHandHLYP. Já entre os aglomerados de dois e três CO_2 a redução é aproximadamente igual entre os funcionais que em média equivale a 2,58%.

Para o CH_3OH , também a porcentagem possui valores aproximadamente iguais entre os modelos com mesmo funcional. Ao acrescentar CO_2 a porcentagem diminui em média no funcional B3LYP de 31,42% para 5,23% e no BHandHLYP de 26,81% para 3,90% do metanol isolado à interação com o terceiro dióxido de carbono. Essa redução quando acrescenta-se um CO_2 para interagir com o metanol é, respectivamente, de 18,62% e 20,80% nos Modelos 1 e 2 e de 17,83% e 17,76% nos Modelos 3 e 4. E nas interações de um à três

CO₂ a porcentagem apresenta uma redução que, em média, é de 3,24% no funcional B3LYP e de 2,56% para o BHandHLYP.

Ao acrescentar dióxido de carbono os aglomerados sofrem um aumento no número dos modos vibracionais, porém os da janela atmosférica permanecem os mesmos e suas intensidades absorvidas aumentam ou diminuem razoavelmente, com isso, ocorrem as reduções na porcentagem descrita acima. Também, esse aumento na quantidade de CO₂ não apresenta grandes variações nas intensidades de absorção na janela atmosférica permanecendo sempre próximas das moléculas isoladas, sendo elas nulas ou não, de H₂O, H₂CO₃ e CH₃OH e do próprio CO₂.

Aglomerados	Modelo 1		Modelo 2	
	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}
CO ₂ isolado	1372,97	0,00	1354,38	0,00
1CO ₂ ---CO ₂	1373,28	0,05	1354,78	0,01
	1373,60	0,11	1356,13	0,07
2CO ₂ ---CO ₂	1374,19	0,31	1356,15	0,24
	1374,23	0,25	1356,29	0,21
	1374,55	0,08	1356,59	0,09
3CO ₂ ---CO ₂	1373,69	0,14	1355,76	0,09
	1374,25	0,26	1356,14	0,18
	1374,39	0,14	1356,38	0,14
	1374,96	0,24	1357,02	0,19
1CO ₂ ---H ₂ O	1373,06	0,32	1354,45	0,22
2CO ₂ ---H ₂ O	1371,96	0,31	1355,96	0,59
	1372,10	2,62	1357,23	1,07
3CO ₂ ---H ₂ O	1372,41	0,28	1354,32	0,17
	1373,74	0,51	1356,50	0,45
	1375,07	1,50	1357,30	1,33
1CO ₂ ---H ₂ CO ₃	1372,06	1,82	1353,71	1,55
2CO ₂ ---H ₂ CO ₃	1371,96	0,31	1353,70	0,09
	1372,10	2,62	1354,07	1,73
3CO ₂ ---H ₂ CO ₃	1373,10	0,07	1354,60	0,03
	1373,24	3,05	1354,97	1,93
	1373,61	0,04	1355,73	0,03
1CO ₂ ---CH ₃ OH	1371,63	1,11	1353,58	0,68
2CO ₂ ---CH ₃ OH	1372,61	9,98	1355,14	0,09
	1374,63	0,33	1357,01	1,85
3CO ₂ ---CH ₃ OH	1372,11	0,97	1355,30	0,15
	1375,24	2,57	1356,56	1,00
	1374,45	2,46	1357,46	0,69

Tabela 10 – Valores das frequências (cm⁻¹) e suas respectivas intensidades absorvidas na janela atmosférica somente do CO₂ no modelo 1: B3LYP/6-311++G(d,p) e Modelo 2: B3LYP/aug-cc-Pvdz.

Agora, analisam-se as frequências dos aglomerados, sendo que, na tabela 10 estão descritas somente as do dióxido de carbono na janela atmosférica e suas respectivas intensidades de absorção. No Apêndice C na tabela 11 estão as frequências da água, que são apenas 3 e nenhuma na janela atmosférica. Ainda, na tabela 11 também estão os quatro modos vibracionais na janela atmosférica do ácido carbônico e do metanol.

Para cada dióxido de carbono existem quatro modos vibracionais e apenas um desses está na janela atmosférica sendo este, no B3LYP (Tab. 10), quando isolado a absorção é zero. E, esse mesmo modo vibracional no funcional BHandHLYP, porém com frequência diferente e fora da janela atmosférica também apresenta absorção zero. Pois, analisando as frequências, nas tabelas 12, 13, 14 e 15 do apêndice C, nota-se que, nos modelos com o funcional BHandHLYP há um acréscimo nas frequências em todos os aglomerados em relação aos modelos com o B3LYP.

Para o CO₂ isolado, as diferenças das frequências entre os funcionais, que no B3LYP está dentro da janela atmosférica e no BHandHLYP está fora, aproximadamente, entre os Modelos 3 e 1 e os Modelos 3 e 2 são, respectivamente, de 76 e 95 cm⁻¹ e entre os Modelos 4 e 1 e os Modelos 4 e 2 são, respectivamente, de 56 e 74 cm⁻¹. Devido a esse fato os aglomerados de CO₂ nos modelos com o BHandHLYP não possuem modos vibracionais na janela atmosférica, apresentando somente nos Modelos 1 e 2, no B3LYP, ilustrados na tabela 10.

Todos os aglomerados não apresentam grandes variações nas frequências dos dióxidos de carbonos permanecendo aproximadamente iguais de quando isolado inclusive a frequência dentro da janela atmosférica (Tab. 10). Também suas respectivas absorções na janela atmosférica não são significativas, praticamente nulas. Os pequenos valores de absorção oscilam no intervalo de 0–3,05 km/mol no Modelo 1 e de 0–1,93 km/mol no Modelo 2, ilustrado na tabela 10. Observa-se que, somente no aglomerado 2CO₂···CH₃OH no Modelo 1 com frequência de 1372,61 cm⁻¹ a intensidade se diferencia das demais, apesar de não ser muito, com aproximadamente 10 km/mol. Porém, no Modelo 2 esse modo vibracional volta a ser praticamente nulo como os demais.

Nota-se que, na tabela 11, nos três modos vibracionais do H₂O, como dito acima, nenhum está dentro da faixa da janela atmosférica e não apresenta variações significativas, ou seja, grandes variações. Para o H₂CO₃ e CH₃OH existem doze modos vibracionais, porém, em cada, apenas quatro pertencem à janela atmosférica e estão descritos na tabela 11.

Será descrito agora as frequências e suas respectivas absorções dos aglomerados que contém H₂O. Vale ressaltar que nenhum modo vibracional pertence à janela atmosférica e,

logo, também suas respectivas intensidades de absorção de energia, mesmo assim será descrito seus comportamentos.

A primeira frequência do H₂O oscila com pequenas variações de forma semelhante nos modelos com mesma base, como mostra a tabela 11. A frequência sofre aumento entre o H₂O isolado e um CO₂ (Tab. 11) nos Modelos 1 e 3 aproximadamente de 11 cm⁻¹ e nos Modelos 2 e 4 diminui 3 cm⁻¹ e se inverte entre os aglomerados com um e dois CO₂, ou seja, diminui e aumenta, em média com variação de 2 cm⁻¹. E, entre os aglomerados com dois e três CO₂ interagindo com H₂O em todos os modelos a frequência aumenta e torna-se maior do H₂O isolado, como mostra a tabela 11, sendo aproximadamente nos Modelos 1 e 3 de 8 cm⁻¹ e nos Modelos 2 e 4 de 2 cm⁻¹. Para os modelos com mesmo funcional no glomerado 3CO₂...H₂O possuem frequências aproximadamente iguais, sendo nos Modelos 1 e 2 de 1619 cm⁻¹ e nos modelos 3 e 4 de 1671 cm⁻¹. A maior frequência foi encontrada no aglomerado com três CO₂ em todos os modelos. E, a menor no H₂O isolado para os Modelos 1 e 3 e no aglomerado CO₂...H₂O nos Modelos 2 e 4, ou seja, também em modelos com mesa base. No total, entre a menor e maior frequência, esse primeiro modo vibracional, também, apresenta variações aproximadas entre modelos de mesma base, respectivamente, de 16 e 19 cm⁻¹ nos Modelos 1 e 3 e de 5 e 4 cm⁻¹ nos para os Modelo 2 e 4.

O segundo e terceiro modo vibracional da água também não apresentam grandes variações e possuem o mesmo comportamento entre os modelos. As suas frequências sofrem um pequeno aumento em relação ao H₂O isolado ao interagir com um CO₂ e a partir desse diminui, ou seja, nos aglomerados com dois e três dióxidos de carbonos. Nesse aumento com um dióxido de carbono a exceção é o Modelo 3 que a segunda frequência não se diferencia. Esse aglomerado de um CO₂ interagindo com H₂O possui a maior frequência e menor no aglomerado com três CO₂. A diferença entre a maior e menor frequência, o segundo modo vibracional apresenta valores aproximados entre os modelos em média de 21 cm⁻¹ e no terceiro nos Modelos 1 e 3 são aproximadamente iguais com 20 cm⁻¹ e nos Modelos 2 e 4 são respectivamente de 14 e 17 cm⁻¹.

A intensidade de absorção nesta primeira frequência apresenta o mesmo comportamento nos Modelos 1, 3 e 4 aumentando aproximadamente, respectivamente, 12, 20 e 33 km/mol entre o H₂O isolado e a interação com dois dióxidos de carbonos. Ao interagir com três CO₂ a absorção, lembrando que não é na janela atmosférica, diminui nesses modelos (Tab. 11). No Modelo 2 a energia absorvida oscila apresentando a maior variação ao acrescentar um dióxido de carbono com 22 km/mol.

Para o segundo e terceiro modo vibracional a absorção aumenta em todos os modelos. Sendo que, nos modelos com o B3LYP apresentam aproximadamente a mesma variação de 70 e 90 km/mol, respectivamente, na segunda e terceira frequência. Com o funcional BHandHLYP os modelos possuem maior variação na intensidade. No Modelo 3, sendo na segunda e terceira, respectivamente, de 75 e 102 km/mol e para o Modelo 4, respectivamente, de 80 e 96 km/mol.

Observa-se que, no H_2CO_3 todas as frequências na janela atmosférica sofrem aumentos, com pequenas variações. Nota-se que, nos modelos com o B3LYP o primeiro modo vibracional não pertence a janela atmosférica porém sua frequência possui valor próximo e pode ser considerado dentro da faixa da mesma. E ao aumentar o número de CO_2 no aglomerado essa frequência sofre uma pequena variação que adentra na faixa da janela atmosférica. Por exemplo, no Modelo 1 com o H_2CO_3 isolado é de $797,02 \text{ cm}^{-1}$ e quando interage com três dióxidos de carbonos esta aumenta para $809,04 \text{ cm}^{-1}$ e no Modelo 2 de forma semelhante como está na tabela 11. Como observado anteriormente há uma diferença nas frequências entre os funcionais, então com isso, no funcional BHandHLYP esse modo vibracional fica completamente dentro da faixa da janela atmosférica com $849,75$ e $844,26 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, nos Modelos 3 e 4 como ilustrado na tabela 11.

Ainda na primeira frequência, a pequena variação ocorre de forma aproximada nos modelos com mesma base. Ao acrescentar um e dois CO_2 as variações são as mesmas nos aglomerados sendo nos Modelos 1 e 3 de 4 cm^{-1} e nos Modelos 2 e 4 de 6 cm^{-1} e, entre dois e três CO_2 , nesse mesmos modelos, respectivamente, em média de 5 e 2 cm^{-1} . No total, do ácido carbônico isolado à interação com três dióxido de carbono, as variações nos Modelos 1 e 4 são, respectivamente, de 12 e 15 cm^{-1} e nos modelos 2 e 3 são aproximadamente iguais de 14 cm^{-1} .

Este primeiro modo vibracional do ácido carbônico não possui uma forte absorção na janela atmosférica e ao aumentar CO_2 para interagir com H_2CO_3 essa intensidade aumenta com pequenas variações. Não se diferenciando muito da absorção do H_2CO_3 isolado (Tab. 11) essa intensidade no total sofre uma variação de aproximadamente 11, 19, 16 e 18 km/mol, respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4.

No segundo modo vibracional do ácido carbônico a variação entre cada aglomerado, sendo do H_2CO_3 isolado à interação com dois CO_2 , todos os modelos possuem aproximadamente iguais 10 cm^{-1} . E entre dois e três dióxidos de carbonos, interagindo com H_2CO_3 , as pequenas variações são semelhantes em cada funcional sendo no B3LYP de 3 cm^{-1}

e no BHandHLYP de 4 cm^{-1} . Também, entre em cada funcional a variação total são aproximadas iguais de 23 cm^{-1} no B3LYP e no BHandHLYP de 25 cm^{-1} .

A menor intensidade de absorção do ácido carbônico, na janela atmosférica, entre os quatro modos vibracionais (Tab. 11) é neste segundo. Essa intensidade diminui com pequenas variações sendo elas iguais nas interações com dois e três CO_2 , ocorrendo isso em todos os modelos, sendo aproximadamente de 10 km/mol nos Modelos 2 e 3 e de 13 e 7 km/mol , respectivamente, nos Modelos 1 e 4. A variação de absorção de energia do aglomerado H_2CO_3 isolado à interação com o terceiro CO_2 é em média entre os modelos de 6 km/mol .

Para a terceira frequência a cada CO_2 acrescentado no aglomerado a variação é diferente entre os aglomerados, porém sendo iguais entre os modelos. Entre os aglomerados H_2CO_3 isolado e $\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$, $\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ e $2\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ e também $2\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ e $3\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$ a frequência sofre acréscimos em média, respectivamente, de 23 , 29 e 4 cm^{-1} . No total esse modo vibracional possui a maior variação da frequência e são aproximadamente iguais nos modelos, em média, de 56 cm^{-1} .

O terceiro modo vibracional também diminui sua intensidade de absorção na janela atmosférica como ilustrado na tabela 11. Este possui a maior intensidade de absorção de energia e a maior variação, no total, de aproximadamente de 53 , 65 , 60 e 72 km/mol , respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4. Observa-se que, entre os aglomerados do H_2CO_3 isolado e a interação com o primeiro dióxido de carbono, $\text{CO}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}_3$, a variação da intensidade representam a metade da variação total em todos os modelos, isso também pode ser considerado nos outros modos vibracionais. Sendo que, essa queda na absorção é aproximadamente de 30 km/mol nos Modelos 2 e 3 e de 25 e 36 km/mol nos Modelos 1 e 4. Entre os aglomerados com um e dois CO_2 a variação é de 22 km/mol nos Modelos 2 e 3 e em média de 15 km/mol nos Modelos 1 e 4. E entre os aglomerados com dois e três CO_2 os modelos possuem variações aproximadamente iguais, em média, de 13 km/mol .

O quarto modo vibracional do ácido carbônico apresenta variações iguais em cada funcional. Entre esta molécula isolada e à interação com um dióxido de carbônico a variação na frequência nos modelos com funcional B3LYP é de 17 cm^{-1} e no funcional BHandHLYP de 19 cm^{-1} e entre um e dois CO_2 , nos funcionais, respectivamente, de 15 e 13 cm^{-1} . A variação da frequência entre os aglomerados com dois e três CO_2 diminui em média para 2 cm^{-1} em todos os modelos.

Diferente dos demais, o quarto modo vibracional do ácido carbônico aumenta sua absorção na janela atmosférica ao interagir com um dióxido de carbono e a partir desta diminui (Tab. 11), ou seja, ao interagir com dois e três dióxidos de carbonos. Apesar de a

absorção diminuir até o aglomerado $3\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$, ainda, torna-se maior que do H_2CO_3 isolado como mostra a tabela 11. A absorção nos aglomerados com um e dois CO_2 são praticamente a mesma, pois apresenta variação entre os mesmos apenas de 1 km/mol nos modelos com B3LYP e de 4 e 2 km/mol nos Modelos 3 e 4, ou seja com o BHandHLYP. E em todos os modelos entre dois e três CO_2 a variação é aproximadamente a mesma de 4 km/mol. A variação total da intensidade, ou seja, entre o H_2CO_3 isolado e $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}_3$, é aproximadamente de 10, 8, 16 e 14, respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4.

Para o CH_3OH , o primeiro modo vibracional oscila e apresenta comportamento diferente entre os funcionais. No funcional B3LYP essa frequência oscila, de forma que, diminui ao interagir com um CO_2 , aumenta com dois CO_2 e diminui novamente com três CO_2 permanecendo maior do que CH_3OH isolado. Para o funcional BHandHLYP a frequência aumenta até a interação com dois CO_2 e diminui ao interagir com o terceiro dióxido de carbono, porém também torna-se maior do que o metanol isolado.

No primeiro modo vibracional para o B3LYP, ao interagir com um CO_2 a frequência diminui em relação ao metanol isolado com uma pequena variação em média de $1,36\text{ cm}^{-1}$. Nota-se que, a frequência do CH_3OH isolado nos Modelos 1 e 2 são praticamente iguais, ou seja, no B3LYP. Entre os aglomerados de um e dois dióxidos de carbono ocorre a maior variação em todos os modelos e apresentam valores aproximados com o mesmo funcional de 10 e 11 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 1 e 2 e, de 17 e 18 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 3 e 4. Depois desse aumento na variação, essa diminui entre as interações com dois e três CO_2 aproximadamente para 3, 6, 5 e 8 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4. A maior frequência ocorre no aglomerado com dois CO_2 em todos os modelos e a menor no aglomerado com um CO_2 no funcional B3LYP e no CH_3OH isolado no BHandHLYP. No total a variação desta frequência, entre a maior e menor, possui valores aproximados nos modelos de cada funcional sendo de 10 e 11 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 1 e 2 e, de 23 e 20 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 3 e 4.

Neste primeiro modo vibracional possui a maior intensidade de absorção e oscila entre os aglomerados de forma diferente somente no Modelo 1 e iguais nos demais, como mostra a tabela 11. Para o Modelo 1 a maior absorção ocorre no metanol isolado e a menor no aglomerado $3\text{CO}_2\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ ocorrendo variação de 15 km/mol. Nos demais modelos a maior intensidade ocorreu no aglomerado com dois CO_2 e a menor com um CO_2 e entre esse define-se a variação desse modo vibracional de 19, 79 e 52 km/mol, respectivamente, nos Modelos 2, 3 e 4.

O segundo modo vibracional do metanol oscila da mesma maneira em todos os modelos e igual ao do primeiro no funcional B3LYP descrito acima. Apresenta entre o metanol isolado e com um dióxido de carbono variações iguais no funcional B3LYP de 2 cm^{-1} e para o BHandHLYP de 7 e 5 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 3 e 4. E aumenta a variação, tornando-se a maior, nos aglomerados com um e dois CO_2 de aproximadamente 17 e 14 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 1 e 2 e no funcional BHandHLYP de 11 cm^{-1} . Os aglomerados com dois e três CO_2 possuem a mesma frequência nos Modelo 1 de 1086 cm^{-1} e variação nos Modelos 2, 3 e 4, respectivamente, de 6 , 3 e 4 cm^{-1} . Assim como no primeiro modo vibracional a maior frequência se encontra no aglomerado com dois CO_2 e a menor no funcional B3LYP com um CO_2 , porém também o BHandHLYP apresenta a menor nesse aglomerado. A variação da frequência nesse modo de vibração no total é de 17 , 14 , 10 e 11 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4.

Entre os funcionais, esse segundo modo de vibração comporta-se de forma bem diferente, pois para o B3LYP o CH_3OH isolado apresenta absorção na janela atmosférica praticamente nula e no BHandHLYP de 50 e 44 km/mol , respectivamente, nos Modelos 3 e 4. Essa intensidade aumenta até o aglomerado com dois CO_2 com variação de 24 e 6 km/mol , respectivamente, nos Modelos 1 e 2 e a partir deste, nos mesmos, diminui 9 e 2 km/mol . No BHandHLYP onde a intensidade oscila, possui a menor absorção no aglomerado com dois dióxido de carbono e a maior com um CO_2 que representa a variação de aproximadamente 47 e 22 km/mol . Nota-se que, no funcional B3LYP a absorção no aglomerado com três CO_2 diminui em relação ao com dois CO_2 e no BHandHLYP aumenta.

De forma diferente de todos os modos de vibração o terceiro não oscila como mostra a tabela 11. Este aumenta sua frequência com pequenas variações em todos os modelos ao acrescentar CO_2 , na interação com o CH_3OH . As pequenas variações faz com que os aglomerados com o CH_3OH isolado e um CO_2 mantenham aproximadamente a mesma frequência no Modelo 1 de 1168 cm^{-1} . E, nos aglomerados com dois e três CO_2 também possuem aproximadamente a mesma frequência de 1169 e 1158 cm^{-1} , respectivamente, nos Modelos 1 e 2. Nos demais aglomerados o aumento da frequência entre os mesmos em todos os modelos varia no intervalo de $0,7$ – $2,1\text{ cm}^{-1}$.

Observa-se, na tabela 11, que assim como o terceiro modo vibracional apresenta pequenas variações a absorção também possui o mesmo comportamento. Esta pode ser considerada nula nos dois funcionais em todos os aglomerados, pois sua intensidade pertence ao intervalo de $0,23$ – $1,07\text{ km/mol}$.

No ultimo modo de vibração do metanol a frequência diminui, em relação ao CH₃OH isolado, ao interagir com um dióxido de carbono e a partir deste aumenta até o ultimo aglomerado. Nota-se que, mesmo ao acrescentar um CO₂ nos Modelos 1 e 3 a frequência não se altera do CH₃OH isolado e o aglomerado com três CO₂ nos Modelos 2 e 4 também possuem a mesma frequência que o aglomerado com dois CO₂. A maior variação ocorre ao acrescentar dois CO₂, em relação a um CO₂, com valores aproximados nos modelos com mesma base sendo nos Modelos 1 e 3, respectivamente, de 11 e 10 cm⁻¹ e nos Modelos 2 e 4 com mesma variação de 13 cm⁻¹. Entre os dois últimos aglomerados a variação nos Modelos 1 e 3 é, respectivamente, de 10 e 4 cm⁻¹. Essas variações no total entre a menor e maior frequência o Modelo 1 possui a maior variação de 21 cm⁻¹ e nos demais modelos possuem valores aproximados que em média é de 13,7 cm⁻¹.

Ainda, a absorção de energia nesse modo de vibração oscila de mesma forma em todos os modelos como mostra a tabela 11. Quando o metanol interage com um CO₂ a absorção diminui, em relação ao metanol isolado, apresentando a menor intensidade e quando interage com dois CO₂ aumenta e apresenta a maior intensidade. A variação de absorção entre esses aglomerados definem a variação do quarto modo vibracional com 22, 27, 37 e 34 km/mol, respectivamente, nos Modelos 1, 2, 3 e 4.

Nota-se que, na interação do H₂CO₃ com três CO₂ a variação na frequência diminui em todos os modos vibracionais e modelos, no intervalo de 1–5 cm⁻¹, não alterando muito do aglomerado com dois CO₂. Dos quatros modos vibracionais apenas o terceiro possui variação mais significativa na sua frequência e na intensidade de absorção de energia na janela atmosférica.

E para os aglomerados com o CH₃OH, observa-se que, a maior variação na frequência encontra-se entre os aglomerados CO₂... CH₃OH e 2CO₂... CH₃OH com exceção do terceiro modo de vibração. Também, o funcional B3LYP possui as menores variações principalmente nos aglomerados CH₃OH isolado à interação com dois CO₂. Nenhum dos modos vibracionais do metanol possuem variações significativas nas frequências e na absorção de energia, com exceção dos Modelos 3 e 4 no primeiro modo vibracional, vale ressaltar que esse possui uma das maiores variações também na frequência.

4 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi feita análises teóricas a respeito das mudanças nas propriedades estruturais, energéticas, elétricas e espectroscópicas aumentando o número do Dióxido de Carbono (CO_2) nos aglomerados. Ocorrendo interações intermoleculares com o próprio CO_2 , com a água (H_2O), metanol (CH_3OH) e ácido carbônico (H_2CO_3) formando dímeros, trímeros e tetrâmeros e podem ser representados por $(\text{CO}_2)_n + X$, onde $n = 1, 2, 3$ e $X = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{CO}_3$ e CO_2 . Interações intermoleculares envolvendo CO_2 são de grande interesse devido a sua importância nas diversas áreas de ciência e tecnologia.

A análise das estruturas moleculares mostrou que todos os dímeros e trímeros são estruturas planas. Também, os tetrâmeros com o metanol e somente com dióxido de carbono permanecem planos. Ainda nos tetrâmeros, quando se acrescenta o terceiro dióxido de carbono nos aglomerados com H_2O e H_2CO_3 as estruturas não são planas. Porém, esse terceiro dióxido de carbono se estabiliza no aglomerado, de forma que, tende a conservar a geometria de cada molécula das estruturas dos trímeros principalmente com o ácido carbônico. As distâncias intermoleculares nos aglomerados tendem a ser iguais entre modelos de mesmo funcional, ou seja, tem uma dependência funcional. E, em todos os aglomerados as menores distâncias foram encontradas nos modelos com o funcional BHandHLYP.

As ligações covalentes possuem pequenas variações entre os modelos. Nos dímeros, só ocorreu ligação de hidrogênio e também alteração na ligação covalente do CO_2 no aglomerado que contém o H_2CO_3 . E nos trímeros e tetrâmeros que mostraram alterações na ligação covalente do dióxido de carbono ocorreram, de modo que, a sua ligação que contém o oxigênio interagindo com o carbono da outra molécula, ou seja, na interação intermolecular C---O, é maior que a ligação que não interage. Essa forma de alteração na ligação covalente do CO_2 ocorre em todos que apresentam ligação de hidrogênio. O H_2O só alterou sua ligação covalente que participa da ligação de hidrogênio no trímero com o modelo B3LYP/aug-cc-pVDZ e o CH_3OH na ligação O—C no dímero com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p). Em todos os aglomerados com H_2CO_3 ocorre alteração na ligação covalente H—O no modelo BHandHLYP/6-311++G(d,p), sendo que, no dímero só a parte que faz ligação de hidrogênio, vale ressaltar que, essa estrutura nesse modelo apresentou menor energia de ligação. A molécula que apresentou alteração na ligação covalente não foi de forma significativa sendo apenas de 0,01 Å.

A ligação de hidrogênio diminui ao acrescentar o terceiro dióxido de carbono no aglomerado que contém o H₂O em todos os modelos. Para os aglomerados com CH₃OH, a ligação de hidrogênio apresentou comportamento igual nos modelos de mesma base, sendo que, na base 6-311++G(d,p) esta diminuiu na interação com o terceiro CO₂ e na base aug-cc-pVDZ aumenta. E no H₂CO₃ para o modelo BHandHLYP/6-311++G(d,p) diminui conforme o aumento de CO₂ no aglomerado, porém nos demais modelos a ligação de hidrogênio só diminuiu na interação intermolecular com o terceiro CO₂. A menor distância encontrada na ligação de hidrogênio foi de 1,98 Å e a maior de 2,26 Å.

O CO₂ que interage com o oxigênio do H₂O e CH₃OH, ou seja, na interação intermolecular C---O, apresenta maior variação no ângulo do que o CO₂ que não interage. Vale ressaltar que, não há como dizer o mesmo nos aglomerados com o H₂CO₃, pois sua geometria é simétrica e todos os CO₂ interagem com o oxigênio desta, porém os dióxidos de carbonos das ligações de hidrogênios possuem maior variação no ângulo do que o terceiro CO₂ acrescentado no aglomerado. No entanto, a variação nos ângulos do ácido carbônico aumenta ao acrescentar dióxido de carbono no aglomerado. Observou-se que, quanto menor essa distância maior a variação no ângulo do dióxido de carbono e também nas moléculas de H₂O e CH₃OH. A distância intermolecular C---O entre o CO₂ e o CH₃OH diminui e a variação do ângulo do CO₂ aumenta com o aumento do aglomerado em todos os modelos. Porém, essa distância, nos aglomerados com H₂CO₃ aumenta, mesmo assim, os ângulos diminuem com o aumento de CO₂ em todos os modelos. A interação intermolecular C---O não apresentou distância menor que 2,60 Å e maior que 3,30 Å. Ainda, entre as moléculas deste trabalho quem apresenta maior variação no ângulo foi o CO₂.

Durante a análise da energia de ligação, notou-se que, há uma dependência funcional nas energias dos aglomerados e um efeito cooperativo nos aglomerados que contêm somente dióxido de carbono. Nos aglomerados com menor energia de ligação com e sem correções, ou seja, em todas as modalidades, foram encontrados para as menores distâncias de interações no modelo BHandHLYP/6-311++G(d,p). A exceção foi no aglomerado 2CO₂...H₂CO₃ que no modelo BHandHLYP/aug-cc-pVDZ obteve a menor energia, também, com a menor distância de interação entre as moléculas. As contribuições das correções de counterpoise (ΔE_{CCP}) apresentam valores aproximados entre os modelos com mesma base. Entre os modelos, o B3LYP/aug-cc-pVDZ é quem possui a menor contribuição de BSSE. Também, as maiores correções de counterpoise ocorreram nos aglomerados que contêm H₂O e H₂CO₃. A estrutura assimétrica de CO₂...H₂O encontrada no Modelo B3LYP/aug-cc-pVDZ é a menos estável e possui energia de ligação diferenciada dos demais modelos. Já a assimétrica para CO₂...CO₂

encontradas nos modelos com a base 6-311++G(d,p) possuem as menores energias em cada funcional. Entre os aglomerados, as geometrias mais estáveis foram encontradas na interação do CO₂ com o ácido carbônico, as segundas mais estáveis foram na interação com o metanol, as terceiras com a água, com exceção da estrutura assimétrica, e as menos estáveis foram nos aglomerados somente de dióxidos de carbonos.

Em relação a energia de distorção foi observado que, as moléculas de H₂O e CH₃OH apresentam grande estabilidade estrutural ocorrendo pequenas distorções no intervalo de 0,01–0,03 kcal/mol. No dímero o H₂CO₃ possui menor distorção que o CO₂, porém vai aumentando significativamente sua distorção e torna-se maior, com o aumento do aglomerado e, os dois dióxidos de carbono da ligação de hidrogênio, no trímero e tetrâmero, possuem as mesmas energias de distorção. Para o CO₂ a maior distorção ocorre quando interage com o oxigênio do H₂O, H₂CO₃ ou CH₃OH. Nos trímeros o dióxido de carbono que não interage com o oxigênio dessas moléculas, ou seja, interage com outro CO₂ e faz ligação de hidrogênio apresenta menor distorção. Para os tetrâmeros com o metanol o dióxido de carbono que interage somente com ele mesmo possui maior distorção que o CO₂ da ligação de hidrogênio com exceção do modelo B3LYP/6-311++G(d,p). Entre os aglomerados quem apresentou menor energia de distorção foi com somente de dióxidos de carbonos e a maior foi com o ácido carbônico. As maiores distorção no total ocorreram nas estruturas das geometrias com a menor energia de ligação no modelo BHandHLYP/6-311++G(d,p), exceto, no dímero que contem H₂CO₃, pois ocorreram no modelo B3LYP/6-311++G(d,p) e apresenta valores aproximadamente iguais no modelo BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

As introduções de dióxidos de carbonos nos aglomerados fazem com que ocorram variações nos momentos de dipolo. Sendo que, para os aglomerados com H₂O, CH₃OH e somente de CO₂ o momento de dipolo oscila da mesma forma. Observou-se, também que em quase todos os aglomerados os momentos de dipolo possuem valores aproximados ou iguais nos funcionais com mesma base. Entre as moléculas isoladas o H₂O possui maior momento de dipolo, o segundo maior é o CH₃OH e o menor é H₂CO₃ e continuam nessa ordem mesmo com aumento do aglomerado. Todos os modelos apresentaram momento de dipolo esperado para o dióxido de carbono isolado, ou seja, nulo. Também, encontrou-se momento de dipolo nulo para o trímero de dióxido de carbono onde a estrutura é simétrica, em todos os modelos, existindo somente no dímero e tetrâmero e, entre esses, os modelos B3LYP/aug-cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ não apresentam variação no momento de dipolo e nos modelos B3LYP/6-311++G(d,p) e BHandHLYP/6-311++G(d,p) são aproximadamente iguais.

Também, em relação à estabilidade eletrônica, a polarizabilidade média é crescente com o aumento de CO₂ nos aglomerados e apresenta valores aproximados em modelos com mesma base. O modelo BHandHLYP/6-311++G(d,p) apresenta as menores polarizabilidades médias e com o B3LYP/aug-cc-pVDZ as maiores. Também, entre as moléculas isoladas o H₂CO₃ possui maior polarizabilidade média, a segunda maior é com o CH₃OH, a terceira é com CO₂ e a menor é com o H₂O e mesma forma com o aumento do aglomerado, em todos os modelos. Com anisotropia quase nula as moléculas isoladas de H₂O e CH₃OH são mais simétricas entre as moléculas, porém com a introdução de um dióxido de carbono no aglomerado essas apresentam uma perda brusca da sua simetria. Para aglomerado somente de dióxido de carbono no dímero sua simetria não varia muito da molécula isolada para o aglomerado com 2CO₂. Todas as moléculas apresentam grande perda nas suas simetrias e tendem à mesma anisotropia nos tetrâmeros em todos os modelos.

A absorção total da energia aumenta ao acrescentar CO₂ no aglomerado, porém a sua variação diminui com H₂O e H₂CO₃, ocorrendo a maior variação ao introduzir um CO₂ e oscila nos aglomerados com CH₃OH. Já para o aglomerado somente de CO₂ a variação apresenta valores aproximados e comportamento diferente entre os modelos, oscilando para a base 6-311++G(d,p) e aumentando na base aug-cc-pVDZ. As intensidades na janela atmosférica para o CO₂ são consideradas nulas, então, as absorções de energia dependem apenas do H₂CO₃ e CH₃OH, pois o H₂O não possui modo vibracional nesta região. O ácido carbônico mostrou ser mais ativo na janela atmosférica do que o metanol. Somando as absorções na janela atmosférica dos aglomerados com H₂CO₃ no funcional B3LYP a intensidade oscila e no BHandHLYP o aumento do CO₂ causa uma redução na intensidade com uma pequena variação. Também, os modelos com a base aug-cc-pVDZ possuem as menores intensidades de absorção nesta região. O metanol em todos os modelos apresenta oscilação na sua absorção e, assim como no ácido carbônico também, apresenta menor absorção com um dióxido de carbono e a maior com dois dióxidos de carbonos.

Para as frequências o interessante é que há uma diferença entre os funcionais em média de 50 cm⁻¹, por isso, dos quatro modos vibracional do CO₂ somente um pertence a janela atmosférica no funcional B3LYP e no BHandHLYP se encontra fora da janela. Dos três modos vibracionais do H₂O nenhum está na janela atmosférica e para o H₂CO₃ e CH₃OH existem doze modos vibracionais, porém, em cada, apenas quatro pertencem à janela atmosférica. Em todos os modelos as moléculas estudadas neste trabalho não apresentaram variações significativas nas suas frequências, então, não houve nenhum deslocamento dos modos vibracionais.

REFERÊNCIA

- [1] Mudanças Climáticas: uma preocupação de todos. Manaus: Governo do Estado do Amazonas/SDS, 2008.
- [2] http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/ee/Efeito_Estufa.html
- [3] Alvalá, C. P.; Kirchhoff, V. W. J. H; Pavão, H. G. *Metano na atmosfera: Produção de metano em regiões de queimadas e áreas alagadas*. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, 7:40-43, 1999.
- [4] Panzera, A. C; Gomes, A. E. Q.; Moura, D. G. *O Efeito Estufa e a Temperatura da Terra*.
- [5] A floresta amazônica e seu papel nas mudanças climáticas. Manaus: SDS/CECLIMA, 2009.
- [6] Tolentino, M.; Rocha Filho, R. C. *Química no Efeito Estufa*. Química Nova na Escola. N° 8, Novembro 1998.
- [7] IPCC reports (1996,1999,2001).
- [8] MEDEIROS JÚNIOR, F. S.; Chaudhuri, P. Dissertação de Mestrado: *Assinatura Molecular do Aquecimento Global: um estudo teórico de aglomerados de moléculas de gás de efeito estufa*. UFAM (2011).
- [9] The Scientific Case for Modern Anthropogenic Global Warming - Monthly Review. www.monthlyreview.org.
- [10]http://www.apolo11.com/clima.php?titulo=Aquecimento_Global_Nasa_confirma_aumento_da_temperatura_da_Terra&posic=dat_20130116-103740.inc
- [11]<http://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2013/01/nasa-mostra-dados-do-aumento-no-calor-do-planeta-desde-ano-2000.html>
- [12] http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3.
- [13] <http://climate.nasa.gov/news/916>.
- [14] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York (1982).
- [15] EISBERG, Robert RESNICK, Robert. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, Ênio Costa da Silveira e Marta Feijó Barroso. Rio de Janeiro:Campus, 1979.
- [16] LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 4ª Ed. (2000).
- [17] BORN, M.; OPPENHEIMER, J.R. *Annl. Phys.* 84, 457 (1927).
- [18] LOWE, J. P.; PETERSON, K. A. *Quantum Chemistry*. 3a. Ed. Ed Elsevier. 2006.

- [19] VIANNA, J. D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [20] AYALA, J. D. *Teoria do Orbital Molecular*.
- [21] FARIAS, M. Cordeiro de. *Química Orgânica*.
- [22] HARTREE, D. R. Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 111, (1928).
- [23] ATKINS, P. W.; Friendman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 1997.
- [24] PAULI, W., Z. Physik 36, 336 (1926).
- [25] FOCK, V. A., Z. Physik, 61, 126 (1960).
- [26] SLATER, J. C., Phys. Rerv. 34, 1293 (1929).
- [27] FOCK, V. A., Z. Physik 98, 145 (1935).
- [28] SLATER, J. C. *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill, NY (1972).
- [29] ROOHTAAN, C. C. J. Rev. Mod. Phys. 26,179 (1960).
- [30] CASTRO, M. A.; CANUTO, S. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007.
- [31] ROOHTAAN, C. C. J. Rev. Mod. Phys. 23,69 (1951).
- [32] FULDE, P. *Correlações Electron em Moléculas e Sólidos*. Springer (1995).
- [33] MCWEENY, R. *Métodos de Mecânica Molecular Quantum*. Academic Press, Londres (1992).
- [34] DRUDE, P. 1900, Annalen der Physik, 3, 369.
- [35] DUARTE, H.A. Química Nova, 24, 501-508, 2001.
- [36] HOHENBERG , P.; KOHN, W. Physical Review B 1964, 136, 864-871.
- [37] KOHN, W.; SHAM, L. Physical Review A 1965, 140, 1133-1138.
- [38] SCHUSTER, P.; ZUNDEL, G.; SANDORFY, C. 1976, *The Hydrogen Bond-Recent Developments in Theory and Experiments*, Vo. I-III (Amsterdam: North-Holland).
- [39] SCHUSTER, P. 1978, *Intermolecular Interactions from Diatomics to Bio-polymers*, ed. Por B. Pullman (Chichester: Wiley).
- [40] PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1989 ed.; Oxford University Press: New York, 1989; Vol. 16.
- [41] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2^a ed.; Willey-VCH: Weinheim, 2001.
- [42] ZIEGLER, T. *Can. J. Chem.* 73: 743, 1995
- [43] DIRAC, P. A. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26: 376, 1930
- [44] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Canadian Journal Of Physics 1980, 58, 1200.

- [45] BECKE, A. D. Chem, adj. Phys.98, 5648 (1993).
- [46] PERDEW, J. P., A. Zunger, Phys. Rev. B, 23, 5048 (1981)
- [47] BECKE, A. D. Phys. Rev. A. 38: 3098, 1988.
- [48] PERDEW, J. P. *Phys. Rev. B.* 33: 8822, 1986
- [49] PERDEW, J. P.; WANG, Y.; BURKE, K. Phys. Rev. B. 54: 16553, 1996
- [50] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Phys. Rev. B. 37: 785, 1988
- [51] SCHLEGEL, H. B. 1987, *Advances in Chemical Physics*, 67, 249.
- [52] MACHADO, A.; CHAUDHURI, P. Dissertação de Mestrado: *Efeito das Ligações de hidrogênio em propriedades de aglomerados de moléculas interestelares*. UFAM (2008).
- [53] DAVIDSON, E. R.; FELLER. D. Chemical Review. 86: 1986
- [54] POPLE, J. A.; HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. v.R. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York : Jonh Wiley & Sons, 1986.
- [55] DUNNING, T. H. J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970).
- [56] ROCHA, W. R. *Interações intermoleculares*. N° 4, Maio de 2001.
- [57] WALDMAN, W. R. *Interações intermoleculares e suas relações com solubilidade*.
- [58] FERREIRA, M. *Modelos de ligações químicas: Explicação das propriedades físicas das substâncias*. Porto Alegre, 1998.
- [59] <http://grupoquimicaatomos.blogspot.com.br/2011/05/forca-de-van-der-waals.html>
- [60] http://efisica.if.usp.br/moderna/mq/sistemas_compostos/
- [61] LONDON, F. *Zeitschrift für Physik*,63,245(1930).
- [62] GOMES, M. P. Tese de Doutorado: *Estudos de Inibição Enzimática*. FCUP
- [63] <http://imperialquimica.blogspot.com.br/2011/01/ligacao-hidrogenio-sera-revista.html>
- [64] <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2010/November/03111001.asp>
- [65] JENA, N. R.; MISHRA, P. C. Theor. Chem. Acc. 114, 189 (2005).
- [66] PAULING, L. *The nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, 1960
- [67] ZIÓLKOWSKI, M.; GRABOWSKI, S. J.; LESZCZYNSKI, J. J. Phys. Chem. A, 110, 6514 (2006).
- [68] THOMPSON, M. A. ArgusLab 4.0.1 Seattle, WA Planaria Software LLC (2004).
- [69] GAUSSIAN 03,M. J. Frisch *et al.* Gaussian, Inc. Wallingford CT (2004).
- [70] JENA, N. R.; MISHRA, P. C. Theor. Chem. Acc. 114, 189 (2005).
- [71] BOYS, S. F.; BERNARDI, Mol. Phys. **19**, 553 (1970).
- [72] SIMON, S.; DURAN, M.; DANNANBERG, J. J. Chem. Phys 105, 1024 (1996).
- [73] FILETI, T. V. M. *Estabilidade isomérica e ligações de hidrogênio em agregados são líquidas*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo USP (2006).

- [74] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. *Quantum Mechanics*. Wiley, N.Y. (1997).
- [75] FILETI, E. E.; RIVELINO, R.; CANUTO, S. J. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36, 399 (2003).
- [76] CHAUDHURI, P.; CANUTO, S. J. *Mol. Struct. (Theochem)* 760, 15 (2006)
- [77] BOGAARD, M. P.; BUCKINGHAM, A. D.; PIERENS, R. K.; WHITE, A. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 174, 3008 (1978).

APÊNDICE A
Detalhes da Equação de Hartree-Fock

Desenvolvemos aqui a solução para a equação de Hartree-Fock que é uma equação de autovalor para os spin-orbitais moleculares. Sendo, E_0 o valor esperado da energia para o estado $|\Phi_0\rangle$. Usando o Hamiltoniano eletrônico da equação 2.7, na seção 2.3, dado pela aproximação de Born-Oppenheimer, teremos:

$$E_0[\chi] = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle \quad (A.1)$$

$$E_0[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (A.2)$$

onde,

$$\langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \left(\frac{1}{2} \nabla_a^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{aA}} \right) \chi_a(1) \quad (A.3)$$

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_a(1) \chi_b(2) \quad (A.4)$$

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_b(1) \chi_a(2) \quad (A.5)$$

A ideia do método é procurar o melhor conjunto de orbitais, ou seja, achar a melhor função de onda que minimize a energia do sistema conforme o princípio variacional. Então, devemos minimizar $E_0[\chi]$, o funcional dado na equação A.2, conservando a condição de ortogonalidade entre os spin-orbitais moleculares, isto é [14]:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a(1) \chi_b(1) d\mathbf{x}_1 = \delta_{ab} \quad (A.6)$$

ou seja, as condições são da forma:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (A.7)$$

Uma forma de otimizar um operador com restrições desse tipo (Eq. A.7) é utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange. Neste método, geramos um funcional (\mathcal{L}) que relaciona a energia total dada pela equação 2.20 e a condição de ortogonalidade dada pela equação A.7. Ou seja, o método consiste em minimizar o funcional

$$\mathcal{L}[\chi] = E_0[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (\text{A. 8})$$

onde, ϵ_{ba} são os multiplicadores de Lagrange. Impondo que \mathcal{L} seja real, e como E_0 é real, o ultimo termo de \mathcal{L} também devem ser, logo,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle^* = \langle \chi_b | \chi_a \rangle \quad (\text{A. 9})$$

então, esses multiplicadores de Lagrange devem se constituir nos elementos de uma matriz Hermitiana (uma matriz que é igual à sua transposta conjugada), ou seja,

$$\epsilon_{ba}^* = \epsilon_{ab} \quad (\text{A. 10})$$

A minimização de E_0 , sujeita aos vínculos é obtida ao minimizarmos \mathcal{L} , se cada um dos spin-orbitais moleculares sofrer uma pequena variação $\delta\mathcal{L}$, então \mathcal{L} sofrerá uma variação [30]:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N \{ \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle \} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \\ & + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \delta\chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ & - \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a \rangle \} - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \{ \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \} \quad (\text{A. 11}) \end{aligned}$$

Como a e b são índices de soma que assumem os mesmos valores, eles podem ser trocados no duplo somatório. Utilizando a definição A.4 e trocando os índices 1 e 2 da variável de integração, podemos escrever

$$\begin{cases} \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \left\langle \chi_a(1) \delta\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \\ \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \left\langle \delta\chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle = \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \end{cases} \quad (\text{A. 12})$$

de forma que o segundo termo do duplo somatório da equação 2.34 pode ser escrito como

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_b \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \quad (\text{A. 13})$$

Notemos que, o primeiro e o segundo termo do duplo somatório da equação A.11 são iguais, e com o mesmo raciocínio, o terceiro termo é igual ao quarto, o quinto igual ao sexto e o sétimo igual ao oitavo, logo:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N \{ \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle \} + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_a \chi_b \rangle \\ & - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle \} - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \{ \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \} \end{aligned} \quad (A.14)$$

Como os operadores h e $1/r_{12}$ são Hermitianos e $\epsilon_{ba}^* = \epsilon_{ab}$, vemos que:

$$\langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle^* = \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle, \quad (A.15)$$

$$\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle^* = \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_a \chi_b \rangle, \quad (A.16)$$

e

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle^* = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \langle \chi_b | \delta\chi_a \rangle \quad (A.17)$$

Então, podemos escrever a equação A.14 da seguinte forma

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \} \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado} \end{aligned} \quad (A.18)$$

Com a notação das equações A.3, A.4 e A.5 podemos reescrever a equação A.18, fazendo,

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta\chi_a^*(1) \left\{ h(1)\chi_a(1) + \sum_b^N [J_b(1)\chi_a(1) - K_b(1)\chi_a(1)] \right. \\ & \left. - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \chi_b(1) \right\} + \text{complexo conjugado} \end{aligned} \quad (A.19)$$

Na equação A.19 o operador exato de um elétron, $h(1)$, conhecido como Hamiltoniano do caroço, é a soma da energia cinética e a energia potencial devido à atração elétron-núcleo. Também, o termo $J_b(1)$ é chamado de *operador de Fock* e $K_b(1)$ de operador de troca.

No entanto, na equação A.19, \mathcal{L} precisa ser um mínimo, então, devemos ter $\delta\mathcal{L} = 0$. Sendo $\delta\chi_a^*(1)$ arbitrário, devemos requerer que a quantidade entre chaves nesta equação seja nula para todo a . Isto é equivalente a fazer

$$\left\{ h(1) + \sum_b^N [J_b(1) - K_b(1)] \right\} \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \chi_b(1) \quad (\text{A.20})$$

Fazendo:

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_b^N [J_b(1) - K_b(1)] \quad (\text{A.21})$$

que é chamado de *operador de Fock*. Então, reescrevemos a equação A.20 em termos deste operador:

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}\chi_b(1) \quad (\text{A.22})$$

Podemos simplificar esta equação através dos conceitos de transformação unitária. Realiza-se então, uma transformação canônica sobre os *spin-orbitais* $\{\chi_a\}$, tal que a matriz que representa os multiplicadores de Lagrange ϵ_{ba} , se torne uma matriz diagonal. Ou seja, procuramos pela matriz \mathbf{U} , tal que:

$$\chi'_a = \sum_{b=1}^N \chi_b \mathbf{U}_{ba} \quad (\text{A.23})$$

de modo que $\epsilon' = \mathbf{U}^\dagger \epsilon \mathbf{U}$ seja diagonal. Este novo conjunto de *spin-orbitais* que diagonalizam a matriz ϵ são chamados de *spin-orbitais canônicos*. Portanto, podemos escrever a equação A.22 como:

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (\text{A.24})$$

que é chamada *equação canônica de Hartree-Fock*.

APÊNDICE B

Teoremas de Hohenberg-Kohn

No artigo de HK, consideraram um sistema com N elétrons descrito pelo Hamiltoniano não relativístico. Como vimos na seção 2.3, um Hamiltoniano puramente eletrônico, na aproximação de Born-Oppenheimer (\hat{H}_{BO}), em um sistema de N elétrons movendo-se em um campo de M cargas positivas (núcleos), em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{H}_{BO} = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{ne}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \quad (B.1)$$

onde, \hat{T}_e é o operador energia cinética para N elétrons, \hat{V}_{ne} o potencial externo relacionados aos elétron normalmente devido as cargas dos M núcleos e \hat{V}_{ee} o operador energia potencial de repulsões entre elétron e elétron que inclui a repulsão Coulombiana e todos os termos não clássicos (troca e correlação).

Podemos escrever o potencial externo como

$$\hat{V}_{ne} = \sum_i^N \sum_A^M \frac{-Z_A}{r_{iA}} = \sum_i^N v(r_i) \quad (B.2)$$

desse modo temos a interação entre cada elétron da eletrosfera com as cargas dos núcleos.

Primeiro Teorema

Este teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o potencial externo $v(r_i)$, sentido pelos elétrons, é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$ além de uma constante aditiva. Onde, densidade eletrônica de um sistema de N elétrons é dado por

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (B.3)$$

sendo, $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ a solução do estado fundamental do Hamiltoniano. Essa função (Eq. B.3) representa a probabilidade de distribuição espacial de um sistema de N elétrons no estado fundamental dependendo apenas de três coordenadas e, quando integrada, determina o número de eletrons

$$\int \rho(r) dr = N \quad (B.4)$$

Ou seja, a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo, o número de elétrons e conseqüentemente o Hamiltoniano. Supondo que o estado fundamental é não degenerado, então, a energia total do sistema é dada por [16]

$$E_0 = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{H}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (B.5)$$

Ou ainda podemos escrever a equação B.5 como:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle \quad (B.6)$$

Substituindo o Hamiltoniano B.1, com o potencial externo na forma da equação B.2, na equação B.6, temos:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + v(r) | \Psi \rangle \quad (B.7)$$

Separando o potencial externo em um funcional trivial da densidade eletrônica a energia total na equação B.7 pode escrita na forma:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | v(r) | \Psi \rangle \\ E_0 &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \end{aligned} \quad (B.8)$$

A energia é calculada mediante à solução da equação de Schrödinger, $\hat{H}_{BO} \Psi = E_0 \Psi$, logo, a energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônico $\rho(r)$, ou seja,

$$E_0 = E_v[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (B.9)$$

O índice v indica a dependência com o potencial externo $v(r)$. Fazendo,

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (B.10)$$

então, podemos escrever a equação B.9 como

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \quad (B.11)$$

sendo, $F[\rho]$ conhecido como funcional universal, uma vez que este operador é definido independentemente de $v(r)$. Em outras palavras, é o mesmo para sistemas coulombianos não relativísticos.

Como a densidade eletrônica determina o potencial externo e o número de elétrons, o hamiltoniano do sistema e, posteriormente, a energia do estado fundamental é importante observar que a densidade eletrônica possui as mesmas informações que a função de onda do estado requerido [19].

Segundo Teorema

É estabelecido pelo segundo teorema que qualquer aproximação da densidade eletrônica do sistema, $\tilde{\rho}(r)$, sendo que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, a energia total será maior ou igual a exata, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$. Uma vez que o funcional universal (Eq. B.10) é o mesmo para qualquer sistema eletrônico é importante notar que $\tilde{\rho}(r)$ define seu $\tilde{v}(r)$ e, conseqüentemente o Hamiltoniano \tilde{H} e $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. A função de onda por sua vez pode ser usada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $v(r)$ [16,30]. De acordo com o princípio variacional, podemos escrever a equação B.11 como:

$$E_0 = E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (B.12)$$

A igualdade só será encontrada quando $\tilde{\rho} = \rho$, sendo ρ a densidade exata do estado fundamental. Segundo esta equação, a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, cujo valor mínimo é obtido quando a densidade eletrônica do estado fundamental é utilizada.

O princípio variacional é utilizado para encontrar $\rho(r)$ em um dado potencial externo $v(r)$, e não o contrário. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que se $\rho(r)$ é conhecido, podemos determinar $v(r)$. Entretanto, com uma densidade eletrônica tentativa, $\tilde{\rho}(r)$, como podemos garantir que $\tilde{\rho}(r)$ é “ v -representável”? Isto é, como assegurar $\tilde{\rho}(r)$ que corresponda a um potencial fisicamente razoável? Outra questão a ser resolvida está na “ N -representatividade” da densidade eletrônica. Ou seja, se a densidade eletrônica pode ser obtida a partir de uma função de onda eletrônica antissimétrica, então, ela é “ N -representatividade” [30]. As condições para a “ N -representatividade” de qualquer densidade eletrônica foram proposta por Gilbert [38] dadas por:

$$\begin{cases} \rho(r) \geq 0 \\ \int \rho(r) dr = N \\ \int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty \end{cases} \quad (B.13)$$

O problema da “ N -representatividade” é solucionado pelo princípio variacional. Porém, ainda existe a questão da “ v -representatividade” que precisa ser resolvida. Para contornar o problema da “ v -representatividade” utiliza-se um procedimento proposto por Levy [39], denominado de Procura Restrita de Levy (*Levy Constrained Search*). Segundo Parr e Yang [40],

$$F[\rho] = \langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (B.14)$$

Assim, com este método testamos todas as densidades tentativas e encontramos as funções de onda $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ para cada uma delas. Sendo que, essas funções de onda minimizam o funcional universal $F[\rho]$ e as mesmas gerem as respectivas densidades eletrônicas. Com a equação 2.76 podemos escrever a equação B.12 como:

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \right\} = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (B.15)$$

Nota-se que, pela equação B.15, a minimização da energia internamente está associada às funções de onda Ψ que geram a densidade ρ , e externamente a todos os possíveis ρ . Além disso, a limitação dada pelo teorema de HK, onde o estado fundamental tem que ser não degenerado, é eliminado pela formulação de Levy. O interessante é que, a “ v -representatividade” deixa de ser um obstáculo, pois $\rho(r)$ se origina de uma função de onda antissimétrica e a condição da “ N -representatividade” é facilmente satisfeita pela equação B.13.

A formulação de Levy, a partir da densidade eletrônica do estado fundamental ρ , fornece o caminho para se extrair a função de onda do estado fundamental, Ψ_0 . Porém, pode-se considerar que não há função de onda na teoria do funcional da densidade, segundo Koch e Holthausen [41], pois apesar de acessível, não é necessário determinar Ψ_0 , em aplicações reais, desde que ρ seja conhecida.

APÊNDICE C

**Tabelas das Frequências e Intensidades de
Absorção de Energia**

Aglomerados	Modelo 1		Modelo 2		Modelo 3		Modelo 4	
	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}
H ₂ O isolado	1603,02	66,63	1618,54	71,36	1651,86	76,45	1669,34	81,87
	3816,10	9,21	3794,70	4,03	3983,40	17,35	3965,97	9,12
	3921,13	56,79	3904,61	60,63	4087,31	75,82	4075,05	78,18
CO ₂ ...H ₂ O	1613,61	79,71	1614,76	93,91	1663,21	93,04	1666,73	86,46
	3819,59	12,71	3795,78	6,51	3983,32	22,97	3967,59	15,05
	3925,64	73,37	3906,73	65,76	4088,59	94,76	4077,91	88,92
2CO ₂ ...H ₂ O	1611,04	86,67	1617,68	76,64	1662,47	109,24	1668,91	94,03
	3807,10	48,60	3784,87	50,18	3972,23	59,34	3953,15	61,37
	3917,44	135,74	3900,04	136,28	4082,57	162,68	4069,07	161,00
3CO ₂ ...H ₂ O	1619,24	79,34	1619,46	78,90	1670,95	96,95	1671,15	94,53
	3797,94	78,10	3777,86	73,34	3960,03	92,47	3945,38	88,98
	3905,91	150,23	3892,54	147,86	4067,68	178,09	4060,38	174,36
H ₂ CO ₃ isolado	797,02	57,41	791,48	50,46	849,75	77,48	844,26	67,93
	978,09	19,92	972,01	15,43	1038,14	17,57	1030,67	13,52
	1157,51	477,55	1162,75	447,74	1228,84	453,29	1233,67	433,35
	1292,19	27,21	1293,97	27,85	1344,49	33,33	1347,1	33,23
CO ₂ ...H ₂ CO ₃	800,87	63,11	798,19	58,14	854,03	85,09	851,15	75,66
	987,48	16,31	981,70	12,78	1048,68	13,32	1041,32	10,25
	1181,09	452,95	1185,71	417,26	1252,30	423,16	1256,96	396,98
	1309,95	37,13	1310,96	36,32	1363,60	49,21	1366,15	47,61
2CO ₂ ...H ₂ CO ₃	804,84	64,52	803,89	64,60	858,24	89,68	857,27	82,24
	997,54	12,86	991,81	10,10	1059,35	9,76	1051,96	7,46
	1208,95	436,58	1214,25	394,93	1281,39	408,34	1286,79	374,84
	1325,03	36,22	1326,23	37,06	1376,55	45,04	1379,32	45,90
3CO ₂ ...H ₂ CO ₃	809,04	68,80	805,99	69,62	863,37	93,88	859,48	86,09
	1000,65	13,26	995,12	10,31	1063,22	9,57	1055,84	7,40
	1212,32	424,12	1218,67	382,91	1285,16	393,52	1290,97	361,42
	1326,85	31,37	1328,88	32,78	1377,41	40,82	1380,87	41,60
CH ₃ OH isolado	1043,65	129,26	1043,30	115,82	1099,95	89,39	1096,73	82,19
	1071,30	0,50	1070,66	1,16	1123,44	50,55	1121,57	43,81
	1168,14	0,23	1156,01	0,26	1218,41	0,79	1204,82	0,69
	1356,67	20,90	1359,13	25,90	1406,23	26,41	1409,02	31,97
CO ₂ ...CH ₃ OH	1042,62	116,83	1041,61	111,91	1104,97	72,29	1098,81	74,87
	1069,47	6,50	1068,27	1,28	1116,85	60,13	1116,62	45,76
	1168,79	0,30	1157,40	0,40	1219,43	0,92	1206,93	0,88
	1356,12	17,07	1356,83	20,74	1406,67	23,20	1405,91	26,12
2CO ₂ ...CH ₃ OH	1052,53	126,60	1052,66	131,01	1122,51	151,37	1116,53	126,99
	1086,39	24,81	1082,53	7,48	1127,36	13,23	1127,60	23,48
	1169,22	0,42	1158,35	0,52	1220,11	1,06	1208,03	1,05
	1367,32	39,30	1369,56	48,11	1416,54	60,69	1419,07	60,42
3CO ₂ ...CH ₃ OH	1049,40	113,96	1046,90	116,79	1117,10	119,08	1108,26	94,34
	1086,38	15,92	1076,74	5,62	1124,09	29,53	1124,00	42,53
	1169,65	0,34	1158,64	0,52	1221,01	0,99	1209,14	1,07
	1377,42	22,23	1370,08	30,34	1420,87	40,49	1418,60	41,78

Tabela 11 – Valores de todas as frequências do H₂O e somente na janela atmosférica para o H₂CO₃ e CH₃OH e suas respectivas intensidades de absorção dessas moléculas isoladas e interagindo com um, dois e três CO₂ calculados com o **Modelos 1**: B3LYP/6-311++G(d,p), **Modelo 2**: B3LYP/aug-cc-pVDZ, **Modelo 3**: BHandHLYP/6-311++G(d,p) e **Modelo 4**: BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

Modelo 1									
Aglomerados	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}	Aglomerados	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}
CO ₂ isolado	668,59	33,05	1372,97	0,00	3CO ₂ ...H ₂ O	663,83	37,42	1375,07	1,50
	668,59	33,05	2420,03	711,64		666,18	14,44	2419,42	297,40
1CO ₂ ...CO ₂	665,38	51,28	1373,28	0,05		669,09	80,94	2622,66	753,50
	667,23	0,86	1373,60	0,11		671,83	23,34	2424,95	1059,83
	667,87	24,71	2420,38	1266,04	1CO ₂ ...H ₂ CO ₃	655,55	58,73	1372,06	1,82
	669,89	64,13	2421,53	168,28		671,00	120,35	2422,02	717,75
2CO ₂ ...CO ₂	662,88	0,81	1374,19	0,31	2CO ₂ ...H ₂ CO ₃	654,59	91,02	1371,96	0,31
	664,43	66,64	1374,23	0,25		657,65	25,19	1372,10	2,62
	664,75	66,23	1374,55	0,08		663,52	0,32	2416,40	83,87
	668,17	0,32	2422,12	880,00		667,36	0,00	2426,86	1278,28
	668,47	0,17	2422,23	856,02	3CO ₂ ...H ₂ CO ₃	657,07	40,71	1373,10	0,07
	671,14	96,03	2422,65	453,14		658,74	89,85	1373,24	3,05
3CO ₂ ...CO ₂	660,86	36,46	1373,69	0,14	661,79	10,13	1373,61	0,04	
	663,62	49,90	1374,25	0,26	664,96	4,44	2416,61	399,46	
	664,51	67,56	1374,39	0,14	665,15	47,09	2423,25	327,20	
	667,32	23,69	1374,96	0,24	667,96	16,03	2427,23	1301,50	
	667,75	9,72	2419,05	424,47	1CO ₂ ...CH ₃ OH	651,03	64,10	1371,63	1,11
	668,32	0,59	2422,58	1062,13		672,61	33,06	2417,96	664,15
	668,97	0,64	2423,17	1419,71	2CO ₂ ...CH ₃ OH	648,02	61,69	1372,61	9,98
	671,71	116,95	2424,61	8,09		664,05	50,49	1374,63	0,33
1CO ₂ ...H ₂ O	655,75	52,86	1373,06	0,32		667,10	22,65	2418,83	526,94
	672,63	35,61	2420,99	695,54	673,24	46,96	2423,94	933,63	
2CO ₂ ...H ₂ O	652,79	47,93	1372,94	0,66	3CO ₂ ...CH ₃ OH	645,51	62,73	1372,11	0,97
	664,44	49,49	1374,92	1,21		660,91	50,58	1375,24	2,57
	667,01	22,03	2420,49	564,59		663,87	48,62	1374,45	2,46
	672,82	49,69	2424,00	899,92		666,43	10,08	2419,12	473,40
3CO ₂ ...H ₂ O	650,92	43,24	1372,41	0,28		668,93	34,05	2424,02	649,12
	659,06	58,85	1373,74	0,51		673,07	56,66	2424,57	1141,47

Tabela 12 – Valores das frequências de todos os modos vibracionais e suas respectivas intensidades de absorção do CO₂ na janela atmosférica nos aglomerados com o H₂O, H₂CO₃, CH₃OH e com próprio CO₂ calculados com o **Modelos 1**: B3LYP/6-311++G(d,p).

Modelo 2										
Aglomerados	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}	Aglomerados	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}	
CO ₂ isolado	666,70	28,75	1354,38	0,00	3CO ₂ ...H ₂ O	661,73	44,00	1357,30	1,33	
	666,70	28,75	2388,56	656,60		664,47	4,24	2389,10	386,77	
1CO ₂ ...CO ₂	664,20	40,55	1354,78	0,01		666,55	65,90	2392,85	648,08	
	665,14	27,61	1356,13	0,07		668,98	20,12	2394,47	896,03	
	666,36	7,70	2389,33	632,64		1CO ₂ ...H ₂ CO ₃	652,87	53,94	1353,71	1,55
	668,20	48,13	2390,76	706,28			664,11	3,88	2391,20	658,25
2CO ₂ ...CO ₂	661,49	0,23	1356,15	0,24	2CO ₂ ...H ₂ CO ₃	652,21	82,65	1353,70	0,09	
	663,37	56,59	1356,29	0,21		655,36	23,13	1354,07	1,73	
	663,57	57,77	1356,59	0,09		665,23	29,80	2386,15	72,00	
	666,65	0,05	2391,28	845,54		666,50	0,00	2396,00	1177,39	
	666,79	0,13	2391,35	1011,58	3CO ₂ ...H ₂ CO ₃	655,18	30,68	1354,60	0,03	
	669,11	80,34	2392,23	164,45		655,76	82,88	1354,97	1,93	
3CO ₂ ...CO ₂	660,17	17,39	1355,76	0,09	3CO ₂ ...H ₂ CO ₃	660,55	19,97	1355,73	0,03	
	662,06	53,84	1356,14	0,18		663,58	56,17	2385,80	374,41	
	663,13	56,65	1356,38	0,14		665,30	0,65	2392,52	293,71	
	665,14	27,87	1357,02	0,19		666,29	16,97	2396,21	1164,86	
	666,33	12,89	2388,90	904,49	1CO ₂ ...CH ₃ OH	651,66	55,26	1353,58	0,68	
	666,81	0,44	2391,24	832,62		669,80	27,11	2388,16	603,97	
	667,51	2,92	2392,45	930,36	2CO ₂ ...CH ₃ OH	649,07	52,00	1355,14	0,09	
	669,94	90,34	2393,68	50,62		661,83	44,77	1357,01	1,85	
1CO ₂ ...H ₂ O	658,75	41,80	1354,45	0,22		665,73	16,64	2390,66	518,77	
	669,32	28,97	2389,76	625,49		669,89	39,77	2393,92	833,78	
2CO ₂ ...H ₂ O	653,42	39,01	1355,96	0,59	3CO ₂ ...CH ₃ OH	646,66	53,18	1355,30	0,15	
	662,04	45,16	1357,23	1,07		659,69	44,97	1356,56	1,00	
	665,32	17,76	2391,83	548,90		662,34	39,38	1357,46	0,69	
	669,83	39,08	2394,23	802,13		665,52	7,04	2389,91	193,51	
3CO ₂ ...H ₂ O	651,43	40,13	1354,32	0,17		667,27	23,33	2392,35	721,45	
	658,38	43,23	1356,50	0,45		669,93	51,54	2393,92	1160,71	

Tabela 13 – Valores das frequências de todos os modos vibracionais e suas respectivas intensidades de absorção do CO₂ na janela atmosférica nos aglomerados com o H₂O, H₂CO₃, CH₃OH e o próprio CO₂ calculados com o **Modelo 2**: B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Modelo 3										
Aglomerados	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}	Aglomerados	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}	
CO ₂ isolado	713,27	46,50	1448,96	0,00	3CO ₂ ...H ₂ O	707,99	49,22	1449,76	1,93	
	713,27	46,50	2514,09	892,08		710,56	19,89	2511,09	336,68	
1CO ₂ ...CO ₂	709,19	76,71	1448,87	0,08		714,38	121,91	2515,6	673,09	
	711,45	2,30	1449,44	0,23		717,50	25,58	2518,12	1618,83	
	712,62	32,11	2514,49	1378,75	1CO ₂ ...H ₂ CO ₃	700,44	78,49	1446,03	2,11	
	715,53	88,66	2515,06	417,98		715,88	93,12	2514,42	887,78	
2CO ₂ ...CO ₂	705,85	0,15	1450,07	0,64	2CO ₂ ...H ₂ CO ₃	698,5	115,90	1445,95	0,61	
	707,88	96,59	1450,22	0,66		702,74	39,52	1446,09	3,91	
	708,01	95,91	1450,44	0,04		713,43	0,00	2506,84	158,58	
	712,42	0,04	2515,79	33,02		719,59	223,95	2521,32	1526,19	
	712,49	0,05	2517,04	1355,80	3CO ₂ ...H ₂ CO ₃	699,9	56,02	1446,79	0,53	
716,95	133,80	2517,17	1350,57	701,81		2,22	1446,96	3,17		
3CO ₂ ...CO ₂	703,18	60,39	1449,63	0,45		702,32	119,10	1448,51	0,10	
	706,82	70,12	1449,65	0,43		709,64	3,92	2507,34	505,59	
	708,13	95,30	1449,79	0,24	710,78	68,45	2515,34	462,35		
	711,88	14,73	1450,43	0,40	712,68	16,14	2521,13	1533,10		
	711,9	32,95	2511,81	534,62	1CO ₂ ...CH ₃ OH	696,01	83,43	1446,38	1,02	
	713,03	0,16	2516,07	1431,12		718,50	46,10	2510,18	831,75	
	1CO ₂ ...H ₂ O	714,03	0,18	2517,75	987,49	2CO ₂ ...CH ₃ OH	692,66	79,35	1446,69	2,66
718,33		160,92	2518,36	699,98	707,50		74,07	1449,75	1,15	
700,54		70,65	1447,31	0,42	712,29		24,49	2510,30	662,70	
2CO ₂ ...H ₂ O	718,66	50,10	2512,23	869,15	3CO ₂ ...CH ₃ OH	719,25	72,77	2517,37	1157,10	
	3CO ₂ ...H ₂ O	697,56	62,15	1447,80		0,96	690,48	80,41	1447	2,46
		707,82	72,47	1449,98		1,62	704,86	75,90	1449,27	1,10
		712,05	23,40	2512,96		685,19	709,37	60,51	1450,52	1,13
3CO ₂ ...H ₂ O	718,78	76,92	2518,16	1143,39		711,46	4,64	2509,46	403,30	
	694,91	54,40	1447,13	0,34		714,43	42,37	2514,66	817,19	
	705,99	83,19	1448,68	0,80		719,39	96,17	2518,48	1586,39	

Tabela 14 – Valores das frequências de todos os modos vibracionais e suas respectivas intensidades de absorção do CO₂ na janela atmosférica nos aglomerados com o H₂O, H₂CO₃, CH₃OH e o próprio CO₂ calculados com o **Modelo 3**: BHandHLYP/6-311++G(d,p).

Modelo 4									
Aglomerados	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}	Aglomerados	ω	I_{JA}	ω	I_{JA}
CO ₂ isolado	714,23	40,73	1428,76	0,00	3CO ₂ ...H ₂ O	708,98	69,34	1431,01	1,54
	714,23	40,73	2479,87	825,12		711,39	9,28	2479,04	388,87
1CO ₂ ...CO ₂	710,95	58,04	1429,19	0,03		714,29	96,80	2483,72	610,49
	711,70	39,71	1431,23	0,16		717,22	25,29	2485,66	1413,20
	713,14	12,14	2480,87	790,65		1CO ₂ ...H ₂ CO ₃	700,29	72,64	1426,58
	716,16	66,64	2483,14	896,10	718,33		113,46	2481,63	815,51
2CO ₂ ...CO ₂	706,67	0,28	1430,75	0,60	2CO ₂ ...H ₂ CO ₃	698,46	106,69	1426,58	0,27
	709,19	85,54	1430,87	0,53		702,94	36,29	1426,89	2,55
	709,44	83,07	1431,17	0,05		711,08	6,06	2474,65	139,41
	713,97	0,05	2482,84	183,36		714,45	0,00	2488,28	1409,01
	714,06	0,06	2483,31	1132,36	3CO ₂ ...H ₂ CO ₃	700,91	43,70	1427,75	0,31
717,78	112,55	2483,84	1223,95	702,23		109,61	1428,12	2,54	
3CO ₂ ...CO ₂	704,89	36,44	1430,46	0,24		707,68	18,71	1429,70	0,06
	707,93	72,43	1430,72	0,41		710,73	1,52	2475,48	491,54
	709,32	84,04	1430,89	0,30		711,01	64,50	2482,96	394,37
	712,43	36,72	1431,53	0,33	713,74	21,52	2488,76	1386,22	
	713,48	15,48	2479,48	770,45	1CO ₂ ...CH ₃ OH	698,83	73,14	1427,44	0,82
	714,26	0,69	2483,28	1275,73		718,13	38,18	2478,18	759,45
	715,18	0,75	2484,8	1250,70	2CO ₂ ...CH ₃ OH	695,48	68,27	1429,02	4,90
	718,83	131,98	2485,5	109,55		708,30	66,81	1431,19	0,26
1CO ₂ ...H ₂ O	702,78	63,85	1428,20	0,30		713,47	18,15	2480,25	640,99
	718,30	40,27	2479,93	790,28	718,46	61,49	2485,32	1049,49	
2CO ₂ ...H ₂ O	702,78	63,85	700,29	72,64	3CO ₂ ...CH ₃ OH	692,59	70,24	1429,23	3,62
	718,30	40,27	718,33	113,46		706,07	67,37	1430,25	0,73
	1428,20	0,30	1426,58	1,85		710,13	54,99	1432,35	1,06
	2479,93	790,28	2481,63	815,51		712,92	1,68	2479,07	200,17
3CO ₂ ...H ₂ O	697,13	52,96	1427,90	0,23		715,14	34,54	2482,89	1005,92
	707,05	52,22	1430,49	0,90		718,83	79,33	2486,26	1394,02

Tabela 15 – Valores das frequências de todos os modos vibracionais e suas respectivas intensidades de absorção do CO₂ na janela atmosférica nos aglomerados com o H₂O, H₂CO₃, CH₃OH e o próprio CO₂ calculados com o **Modelo 4**: BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.