

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Mateus Fernandes Venâncio

**Estudo Termodinâmico da Rotação Interna em
Etanos Substituídos**

Belo Horizonte
2013

UFMG/ICEX/DQ.934^a
D.517^a

Mateus Fernandes Venâncio

Estudo Termodinâmico da Rotação Interna em Etanos Substituídos

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química Físico-Química.

Belo Horizonte
2013

V448e Venâncio, Mateus Fernandes
2013 Estudo termodinâmico da rotação interna em etanos
D substituídos / Mateus Fernandes Venâncio. 2013.
vii, 68 f. : il.

Orientador: Wagner Batista de Almeida.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia e anexos.

1. Físico-química - Teses 2. Análise conformacional
- Teses 3. Rotação molecular - Teses 4. Etanos -
Teses I. Almeida, Wagner Batista de, Orientador II.
Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



"Estudo Termodinâmico da Rotação Interna em Etanos Substituídos"

Mateus Fernandes Venâncio

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Wagner Batista de Almeida - Orientador
UFMG

Prof. Mauro Lúcio Franco
UFVJM

Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Belo Horizonte, 21 de fevereiro de 2013.

*A Luiz Fernandes da Silva e Sílvia Maria Fernandes,
pelo apoio incondicional.*

Agradecimentos

- Ao Prof. Wagner Batista de Almeida, pela orientação, paciência e, principalmente, pela oportunidade de poder integrar o LQC-MM.
- Ao Prof. Willian Ricardo Rocha, por todos os conselhos e orientação que não necessariamente dependeram de projetos de pesquisa.
- Ao Prof. Slobodan Danko Bosanac, por toda ajuda em computação e matemática.
- Ao Prof. Szeňěk Slanina, pelos inúmeros e-mails e pela ajuda em programação.
- A Prof^a. Juliana Fedoce Lopes, por todas as discussões e pelo grande apoio.
- A minha mãe, Sílvia Maria Fernandes, pelo apoio incondicional e educação, que desde cedo, foram presenças constantes na minha vida.
- Ao meu avô, Luiz Fernandes da Silva, por todas as lições e educação.
- A Natalia Araujo, por tudo.
- Ao grande amigo Marco Túlio Fonseca Rodrigues, por todas as discussões científicas, filosóficas e cotidianas ao longo do período de graduação, mestrado e que, espero eu, se estenda por longos anos.
- Ao também grande amigo Gabriel Barros de Oliveira, que mesmo seguindo caminhos diferentes ainda mantém-se presente como um excelente amigo.
- Aos amigos do curso de graduação em Química, os quais tornaram a jornada uma experiência de aprendizado sem preço!
- Aos amigos do Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM), pelos momentos de descontração e aprendizado.
- Não há como deixar de agradecer a existência da música em minha vida, sobretudo o choro e o samba, que sempre foram constantes em minha vida. Aproveito também para agradecer a todos os amigos que fiz nesse meio e todo aprendizado que tive com eles, fossem esses meus professores ou não.
- Ainda no âmbito musical, gostaria de fazer um agradecimento especial aos amigos do Brasil 41, São Paulo, Rio de Janeiro, Uberlândia e Florianópolis. Cada encontro com vocês é uma lição de vida e alegria!

- A FAPEMIG, CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Nada deve parecer impossível de mudar" - Bertold Brecht

Resumo

Embora o formalismo da termodinâmica estatística seja amplamente utilizado para a determinação das quantidades termodinâmicas de sistemas químicos a partir de resultados obtidos por métodos *ab initio*, alguns movimentos moleculares são comumente negligenciados. Um dos principais exemplos desse tipo de movimento consiste na rotação interna. Esse movimento, assim como os demais movimentos moleculares, contribui para a resposta termodinâmica de um sistema uma vez que possui associado a ele quantidades termodinâmicas de interesse, como entropia e energia interna. Nesta dissertação foi desenvolvida uma metodologia baseada na solução numérica da Equação de Schrödinger para o cálculo das correções térmicas relacionadas a esse movimento. Tal metodologia depende do cálculo da superfície de energia potencial (SEP) para a rotação interna e do momento de inércia reduzido do grupo que realiza a rotação interna. Inicialmente, foram realizados testes em sistemas simples como o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , e o etano, C_2H_6 . Os resultados obtidos para esses dois sistemas apresentaram um bom acordo com os dados experimentais disponíveis e permitiram então que o principal alvo do trabalho fosse estudado, as moléculas 1,2-difluoretano (1,2-DFE) e 1,2-dicloroetano (1,2-DCE). O estudo desses dois etanos substituídos consiste no processo conformacional *anti*→*gauche* e na quantificação das populações dessas duas conformações. Foram então construídas as SEPs através de um cálculo *scan* no nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) e utilizadas as inércias reduzidas de Eckart para o cálculo dos autovalores referentes à rotação interna e, conseqüentemente, as correções termodinâmicas da rotação interna. Uma vez obtidas essas correções foram então calculadas as energias livres de Gibbs para o processo conformacional e as populações dos confôrmeros *anti* do 1,2-DFE e 1,2-DCE. Os resultados obtidos foram bastante consistentes com os resultados disponíveis na literatura. Para o 1,2-DFE, a população calculada do confôrmero *anti* a $T = 298,15$ K foi de 38% enquanto o valor experimental corresponde a $37 \pm 5\%$. Já para o 1,2-DCE, a população *anti* calculada a $T = 298,15$ K foi de 75% onde o valor experimental é de $78 \pm 5\%$. Além disso, os valores calculados para outras temperaturas

também foram consistentes com os valores experimentais disponíveis.

Palavras-chave: Análise conformacional, rotação interna, correção térmica, procedimento numérico

Abstract

Statistical Thermodynamics is a widely used formalism to determinate thermodynamic quantities of chemical systems from *ab initio* results. However, some movements are commonly neglected in calculation of these quantities. The Internal rotation is a good example of those kinds of motions, once this motion, as well as other, is also associated thermal quantities, such as entropy and internal energy. In this dissertation we have developed a methodology based on numerical solution of the Schrödinger equation for calculating the thermal corrections related to this movement. This methodology depends on the calculation of the potential energy surface (PES) for the internal rotation and the reduced moment of inertia of the top. First, tests were performed on simple systems, such as hydrogen peroxide, H_2O_2 , and ethane, C_2H_6 . The results for these two systems showed a good agreement with the experimental data available and then allowed that the main target of the work was studied: 1,2-difluoroethane (1,2-DFE) and 1,2-dichloroethane (1,2-DCE) molecules. The interest of these studies is the *anti*→*gauche* process in order to quantify the populations of the two species. SEPs were built through a CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) scan calculation and Eckart's reduced inertias were used to obtain the eigenvalues related to internal rotation, and consequently, thermodynamic corrections related to this movement. Once these corrections were obtained, free Gibbs energy of conformational process and *anti* population of 1,2-DFE and 1,2-DCE conformers were then calculated. The results were well consistent with the results available in the literature. For the 1,2-DFE, the estimated population of *anti* conformer, with $T = 298.15$ K, was 38%, while the experimental value corresponds to $37 \pm 5\%$. For 1,2-DCE, the anti population at $T = 298.15$ K was estimated in 75% while the experimental value is $78 \pm 5\%$. Furthermore, the values calculated for other temperatures were also consistent with available experimental values.

Keywords: conformational analysis, internal rotation, thermal correction, numerical procedure

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	vi
1 Rotação Interna	7
1.1 Introdução	7
1.2 Hamiltoniano	8
1.3 Inércias Reduzidas de Eckart	11
1.4 Momento de Inércia Reduzido de Pitzer	13
2 Termodinâmica Estatística	15
2.1 Introdução	15
2.1.1 Função Partição Translacional	16
2.1.2 Função Partição Rotacional	18
2.1.3 Função Partição Vibracional	21
2.1.4 Função Partição Rotação Interna	24
2.2 Pêndulo Quântico	29
2.2.1 Aplicações	32

3	Análise Conformacional dos Etanos Substituídos	36
3.1	Introdução	36
3.2	Metodologia	39
3.3	Resultados e discussão	42
3.3.1	Peróxido de Hidrogênio	42
3.3.2	Etano	45
3.3.3	1,2-Difluoretano	46
3.3.4	1,2-Dicloroetano	54
3.4	Conclusões	60
4	Considerações Finais	61
4.1	Conclusões Gerais	61
4.2	Perspectivas	62
A	Produção Científica durante o período: Agosto/2011 - Fevereiro/2013	63
A.1	Participação em eventos científicos	63
A.2	Artigos Científicos	64
A.2.1	Artigos publicados	64
A.2.2	Artigos a serem publicados em 2013	64
	Referências Bibliográficas	68

LISTA DE FIGURAS

2.1	Comparação entre os valores exatos tabelados para a função de onda para a rotação interna em relação aos modelos utilizados em função da barreira de potencial $V_0/k_B T$ para $Q_{\text{Rotor Livre}} = 20$	28
2.2	Comparação entre os valores exatos tabelados para a função de onda para a rotação interna em relação aos modelos utilizados em função da barreira de potencial $V_0/k_B T$ para $Q_{\text{Rotor Livre}} = 2$	29
2.3	Representação esquemática do pêndulo	30
2.4	Conjunto dos autovalores $\{a_i, b_i\}$ em função de q	31
3.1	Representação esquemática do ângulo diedro $\angle XCCX$, com $X = F, Cl$, em duas perspectivas.	40
3.2	Representação esquemática dos pontos vizinhos a $\psi(0)$	41
3.3	Momento de inércia reduzido do H_2O_2	43
3.4	Superfície de energia potencial no nível CCSD(T)/6-311++G(3df, 3pd)//MP2/6-311++G(3df, 3pd) para o peróxido de hidrogênio.	44
3.5	Superfície de energia potencial no nível CCSD(T)/6-311++G(3df, 3pd)//MP2/6-311++G(3df, 3pd) para o etano.	45
3.6	Energias relativas dos confôrmeros <i>anti</i> e <i>gauche</i> (representados através da projeção de Newman), em kcal mol^{-1} , para o 1,2-DFE no nível CCSD(T)/6-311++G(3df, 3pd)//MP2/6-311++G(3df, 3pd).	47
3.7	Energia relativa do confôrmero <i>anti</i> utilizada para o cálculo dos autovalores da rotação interna.	48

3.8	Energia relativa do confômero <i>gauche</i> utilizada para o cálculo dos autovalores da rotação interna.	48
3.9	Momento de inércia reduzido, em amu Å^2 , em função do ângulo $\angle\text{FCCF}$ para o 1,2-DFE.	49
3.10	Varição da entropia conformacional de rotação interna, $\Delta S_{\text{conformacional}}$, do 1,2-DFE, em $\text{kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, em função da temperatura em K.	51
3.11	Varição da energia interna conformacional de energia interna, $\Delta U_{\text{conformacional}}$, do 1,2-DFE, em kcal mol^{-1} , em função da temperatura em K.	52
3.12	Energias relativas dos confômeros <i>anti</i> e <i>gauche</i> (representados através da projeção de Newman), em kcal mol^{-1} , para o 1,2-DCE no nível CCSD(T)/6-311++G(3df, 3pd)//MP2/6-311++G(3df, 3pd).	55
3.13	Varição do Momento de Inércia Reduzido, em amu Å^2 , em função do ângulo $\angle\text{ClCCCl}$ do 1,2-DCE.	56
3.14	Varição da entropia conformacional da rotação interna, $\Delta S_{\text{conformacional}}$, do 1,2-DCE, em $\text{kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, em função da temperatura em K.	57
3.15	Varição da energia interna conformacional, $\Delta U_{\text{conformacional}}$, do 1,2-DCE, em kcal mol^{-1} , em função da temperatura em K.	58

LISTA DE TABELAS

2.1	Níveis de energia adimensionais para a molécula de etano quando $U_0 = 47,25$ utilizando a aproximação do pêndulo quântico bem como a comparação com os resultados conhecidos para o oscilador harmônico e para o rotor livre. Para o rotor livre foram considerados apenas os estados ímpares.	33
2.2	Níveis adimensionais para o K_2PtCl_6 quando o potencial $U_0 = 253.820$ para a aproximação do pêndulo quântico e comparados com os modelos do Oscilador Harmônico e o rotor livre. Para o rotor livre foram considerados apenas os estados ímpares.	35
3.1	Valores da contribuição entrópica devido a rotação interna, em $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ para o H_2O_2 em função de N a $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$	43
3.2	Contribuições entrópicas individuais e total, em $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, para o H_2O_2 a $T = 298,15 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$	44
3.3	Contribuições entrópicas individuais e total, em $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, para o etano a $T = 298,15 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$	46
3.4	Momentos de Inércia Reduzidos para os confôrmeros <i>anti</i> e <i>gauche</i> do 1,2-DFE, em $\text{amu} \text{Å}^2$	49
3.5	Correção térmica, ΔU e $T\Delta S$, em kcal mol^{-1} , do processo conformacional <i>anti</i> → <i>gauche</i> para o 1,2-DFE, utilizando os Momentos Reduzidos de Inércia de Eckart e Pitzer, a $T = 298,15 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$	49
3.6	Comparação entre os valores de ΔU e $T\Delta S$, em kcal mol^{-1} , para o processo <i>anti</i> → <i>gauche</i> do 1,2-DFE a $p = 1 \text{ atm}$	50

3.7	Energia Livre de Gibbs para a conversão populacional <i>anti</i> → <i>gauche</i> , em kcal mol ⁻¹ , e população da conformação <i>anti</i> , em %, para o 1,2-DFE em função da Temperatura a $p = 1$ atm.	53
3.8	Momentos de Inércia Reduzidos para os confoôrmeros <i>anti</i> e <i>gauche</i> do 1,2-DCE, em amu Å ²	54
3.9	Comparação entre os valores de ΔU e $T\Delta S$, em kcal mol ⁻¹ , para o processo <i>anti</i> → <i>gauche</i> do 1,2-DCE a $p = 1$ atm.	57
3.10	Energia Livre de Gibbs para a conversão populacional <i>anti</i> → <i>gauche</i> , em kcal mol ⁻¹ , e população da conformação <i>anti</i> , em %, para o 1,2-DCE em função da Temperatura a $p = 1$ atm.	59

Rotação Interna

1.1 Introdução

Os movimentos moleculares são de grande importância para o estudo Físico-Químico de um determinado sistema uma vez que diversas informações, como grupos presentes em um determinado composto ou ainda constantes rotacionais, podem ser obtidas através de espectros construídos pela interação de energia e tais compostos. Movimentos moleculares diferentes normalmente apresentam faixas energéticas diferentes, o que torna possível a investigação desses movimentos de forma separada e específica.

Dentre os movimentos moleculares mais conhecidos podemos destacar a translação, rotação rígida e a vibração. Além disso, esses movimentos são aproximados como independentes, ou seja, não há acoplamento entre eles. Na maioria dos casos, os resultados de primeiros princípios baseados nessa aproximação são comparáveis a resultados experimentais.

No entanto, alguns casos requerem um tratamento mais específico. Isso ocorre porque os modelos usuais apresentam limites de aplicabilidade. Um desses limites consiste nos movimentos de grande amplitude, que apresentam características significativamente diferentes dos movimentos de baixa amplitude.

Dentre as coordenadas que podem ser definidas em uma molécula poliatômica, sete delas podem realizar movimentos de grande amplitude, são elas: as três coordenadas translacionais do centro de massa; os ângulos de Euler θ, ϕ, χ , que dão a orientação dos eixos moleculares; e o ângulo da rotação interna α ¹. As $3N - 7$ coordenadas restantes podem ser descritas como vibrações de baixa amplitude[1].

De acordo com Wilson [2], existem três tipos de rotações internas:

¹As coordenadas do centro de massa podem realizar os movimentos de translação, os ângulos de Euler variam com a rotação rígida das moléculas e o ângulo α corresponde finalmente à torção de ligações químicas.

- Rotações internas totalmente impedidas por um potencial extremamente elevado. Como exemplo temos as ligações duplas C=C, as quais pode ser tratadas como vibrações simples;
- Rotações irrestritas, nas quais o giro em torno da ligação química pode ser considerado como livre e podem ser tratados pelos métodos clássicos desenvolvidos por Eidinoff e Aston[3] e por Kassel[4, 5, 6];
- Por último estão as Rotações Internas controladas por potenciais moderados, que ocorrem na grande maioria dos casos e correspondem ao sistema abordado neste trabalho.

Para esse tipo de rotações internas, Pitzer[7] construiu diversas tabelas nas quais, através de interpolações simples, tornou-se possível determinar quantidades termodinâmicas baseando-se no momento de inércia do rotor e no tamanho da barreira de potencial. Contudo, essas tabelas não levavam em consideração aspectos importantes dessas rotações tais como superfícies com barreiras de diferentes tamanhos, o que conduzia a erros significativos.

Com isso, um grande esforço tem sido realizado ao longo dos anos no sentido de obter expressões para a função partição das rotações internas. Tais aproximações serão abordadas no capítulo seguinte, onde há também uma breve revisão de aspectos e modelos da Termodinâmica Estatística.

1.2 Hamiltoniano

Nesta seção será abordado o Hamiltoniano referente ao movimento de grande amplitude e suas aproximações. A principal fonte para a discussão trazida aqui consiste no trabalho de Wong [8], no qual esses aspectos são expostos e discutidos. As seções seguintes, que tratam dos procedimentos necessários para o cálculo dos momentos de inércia de Eckart e Pitzer, também foram baseadas na descrição de Wong.

A teoria do Hamiltoniano no caminho de coordenadas internas pode ser desenvolvida em termos de uma coordenada de grande amplitude s , seu momento conjugado $\hat{p}_s (= -i\hbar \frac{\partial}{\partial s})$, as coordenadas Q_k , com $k = 1, 2, \dots, 3N - 7$ e seus momentos $\hat{P}_k (= -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k})$ referem-se aos movimentos de baixa amplitude.

Dessa forma, a energia cinética quântica pode ser escrita na forma [9]

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_{d,e=1}^4 \mu^{1/4} \left(\hat{\Pi}_d - \hat{\pi}_d \right) \mu_{de} \mu^{1/2} \left(\hat{\Pi}_e - \hat{\pi}_e \right) \mu^{1/4} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-7} \mu^{1/4} \hat{P}_k \mu^{-1/2} \hat{P}_k \mu^{1/4} \quad (1.1)$$

onde $\hat{\Pi}$ e $\hat{\pi}$ correspondem aos operadores

$$\hat{\Pi} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z, \hat{p}_s) \quad (1.2)$$

$$\hat{\pi} = \sum_{k,l=1}^{3N-7} (B_{kl,x}(s), B_{kl,y}(s), B_{kl,z}(s)B_{kl,s}(s)) Q_k \hat{P}_l \quad (1.3)$$

de forma que \hat{J}_x , \hat{J}_y e \hat{J}_z correspondem as componentes do operador momento angular total e $B_{kl,x}$, $B_{kl,y}$, $B_{kl,z}$ e $B_{kl,s}$ são matrizes que correspondem a funções da coordenada de grande amplitude, s . Também é importante definir

$$\mu_{de}(s, \mathbf{Q}) = \sum_{a,b=1}^4 (\mathbf{I}_0 + \mathbf{b})_{da}^{-1} \mathbf{I}_{0ab} (\mathbf{I}_0 + \mathbf{b})_{be}^{-1} \quad (1.4)$$

$$\mu(s, \mathbf{Q}) = \det(\mu_{de}) \quad (1.5)$$

Nas definições seguintes, i corresponderá ao i -ésimo átomo do sistema enquanto α , β e γ corresponderão as suas componentes cartesianas x , y e z , respectivamente. O tensor simétrico de inércia aumentado, \mathbf{I}_0 , é dado por

$$\mathbf{I}_0(s) = \begin{pmatrix} I_{0xx}(s) & I_{0xy}(s) & I_{0xz}(s) & I_{0xs}(s) \\ I_{0yx}(s) & I_{0yy}(s) & I_{0yz}(s) & I_{0ys}(s) \\ I_{0zx}(s) & I_{0zy}(s) & I_{0zz}(s) & I_{0zs}(s) \\ I_{0sx}(s) & I_{0sy}(s) & I_{0sz}(s) & I_{0ss}(s) \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

onde $I_{0\alpha\beta}$ corresponde aos elementos do tensor de inércia ordinário, de dimensão 3×3 . Os demais termos, $I_{0\alpha s}$ e I_{0ss} , são dados por

$$I_{0\alpha s}(s) = I_{0s\alpha}(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{\beta,\gamma=1}^3 \epsilon_{\alpha\beta\gamma} a_{i\beta}(s) a'_{i\gamma}(s) \quad (1.7)$$

$$I_{0ss}(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 a'_{i\alpha}(s) a'_{i\alpha}(s) \quad (1.8)$$

onde $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ corresponde ao tensor antissimétrico de Levi-Civita [10]. Os vetores \mathbf{a}_i ($= m_i^{1/2} \mathbf{r}_i$) correspondem as coordenadas cartesianas ponderadas pela massa do i -ésimo átomo em um ponto do caminho s em relação a um eixo fixo na molécula e $\mathbf{a}'_i = \frac{d\mathbf{a}_i}{ds}$. Resta agora definir \mathbf{B} e \mathbf{b} . No entanto, para a discussão a ser abordada, no que diz respeito aos movimentos de grande amplitude, é suficiente dizer apenas que \mathbf{B} corresponde a uma

matriz que depende de s e \mathbf{b} é uma matriz 4×4 linear em Q_k na forma

$$\mathbf{b}(s) = \sum_{k=1}^{3N-7} Q_k \mathbf{b}_k(s) \quad (1.9)$$

Em razão da grande dificuldade de se trabalhar com o operador energia cinética quântico para as $3N$ coordenadas do sistema em razão do custo computacional, algumas aproximações devem ser feitas no Hamiltoniano. Essas aproximações são simples e fisicamente intuitivas. É conhecido que a matriz do momento de inércia efetivo depende muito pouco das coordenadas de baixa amplitude, Q_k . Dessa forma, é possível expandir μ_{de} em termos dos modos normais de vibração conservando o primeiro termo, dependente apenas de s , o que nos dá

$$\mu_{de}(s, Q) = \sum_{a,b=1}^4 (\mathbf{I}_0 + \mathbf{b})_d a^{-1} \mathbf{I}_{0ab} (\mathbf{I}_0 + \mathbf{b})_b e^{-1} \approx \mathbf{I}_{0de}^{-1}(s) \quad (1.10)$$

Substituindo essa expressão (Equação 1.10) na Equação 1.1 é possível obter o operador energia cinética aproximado

$$\begin{aligned} \hat{T} = & \frac{1}{2} \sum_{d,e=1}^4 \left(\hat{\Pi}_d - \hat{\pi}_d \right) \left(\hat{\Pi}_e - \hat{\pi}_e \right) + \frac{1}{2} \sum_{d=1}^4 \left(\hat{p}_s \mu_{sd} \right) \left(\hat{\Pi}_d - \hat{\pi}_d \right) \\ & + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \left(\hat{p}_s \mu_{ss} \mu^{-1/2} \left(\hat{p}_s \mu^{1/4} \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-7} \hat{P}_k^2 \end{aligned} \quad (1.11)$$

onde o operador \hat{p}_s na Equação 1.11 atua apenas dentro dos parênteses. Uma vez que os termos vibracionais, π_α^2 , são lineares em relação as coordenadas de baixa amplitude, Q_k , também é possível desconsiderar a contribuição desses termos para a energia cinética, o que nos dá

$$\begin{aligned} \hat{T} = & \frac{1}{2} \sum_{d,e=1}^4 \mu_{de} \hat{\Pi}_d \hat{\Pi}_e + \frac{1}{2} \sum_{d=1}^4 \left(\hat{p}_s \mu_{sd} \right) \hat{\Pi}_d \\ & + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \left(\hat{p}_s \mu_{ss} \mu^{-1/2} \left(\hat{p}_s \mu^{1/4} \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-7} \hat{P}_k^2 \end{aligned} \quad (1.12)$$

Para remover os termos cruzados que envolvem o momento angular total e os momentos de alta amplitude, devem ser escolhidos os eixos moleculares de forma que $\mu_{\alpha s} = \mu_{s\alpha} = 0$. Em outras palavras, se os eixos moleculares fixos são escolhidos de forma que $I_{0\alpha s} = I_{0s\alpha} = 0$, a matriz inversa do momento de inércia efetivo torna-se uma

² π_α corresponde aos termos π_d e π_e .

matriz diagonal e o operador energia cinética torna-se então

$$\begin{aligned} \hat{T} = & \frac{1}{2} \sum_{d,e=1}^3 \mu_{de} \hat{\Pi}_d \hat{\Pi}_e + \frac{1}{2} \hat{p}_s \mu_{ss} \hat{p}_s \\ & + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \left(\hat{p}_s \mu_{ss} \mu^{-1/2} \left(\hat{p}_s \mu^{1/4} \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-7} \hat{P}_k^2 \end{aligned} \quad (1.13)$$

A Equação 1.13 requer numericamente e implicitamente que as condições de Eckart sejam cumpridas

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i(s) \times \mathbf{a}'_i(s) = 0 \quad (1.14)$$

Uma vez que essas condições de Eckart sejam satisfeitas, a inércia efetiva para os movimentos de grande amplitude é dada por

$$\mu_{ss}(s) = \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{a}'_i(s) \cdot \mathbf{a}'_i(s) \right)^{-1} \quad (1.15)$$

Dessa expressão, é possível perceber que $\mu_{ss} = I_{0ss}^{-1}$ corresponde ao elemento da matriz G de Wilson [11] para grandes amplitudes em coordenadas curvilineares.

Já o termo potencial do Hamiltoniano pode ser dado através de uma função periódica em 2π . Isso ocorre pois a rotação de um pião em relação a molécula apresenta a periodicidade de 360° . Isso permite então que o potencial seja escrito na forma de funções de mesma periodicidade. Usualmente, o potencial da rotação interna é dado por

$$V(\varphi) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2} V_{mk} [1 - \cos k n_m \varphi_m], \quad \text{com } k = 1, 2, 3, \dots \quad (1.16)$$

onde φ corresponde ao ângulo de torção do pião em relação à molécula e n_m corresponde ao número associado ao m -ésimo termo potencial na soma da Equação 1.16.

1.3 Inércias Reduzidas de Eckart

Para o cálculo das inércias reduzidas de Eckart é necessário, inicialmente, obter a geometria otimizada de uma determinada molécula em um sistema fixo de coordenadas, s . Depois, todos os confôrmeros dessa molécula devem ser então transladados a um centro de referência cuja origem seja o centro de massa.

A partir disso, essas geometrias são então rotacionadas a um sistema de referência, através do método do eixo interno (IAM, do inglês *Internal Axis Method*) [12]. Nesse

método, o eixo em torno do qual ocorre a torsão é escolhido de forma a ser paralelo a um dos eixos de coordenadas. Esse sistema de referência consiste em um intermediário computacionalmente conveniente para a determinação dos eixos de Eckart.

O ângulo torsional do i -ésimo átomo no sistema de referência IAM, $(a_{i\xi}, a_{i\eta}, a_{i\zeta})$, depende da média das coordenadas atômicas ponderada pelas massas e é ajustado por uma série de Fourier. As coordenadas correspondentes ao i -ésimo átomo no sistema de Eckart são denominadas por (a_{ix}, a_{iy}, a_{iz}) . Com isso, os eixos de Eckart podem sempre ser escritos em função dos ângulos de Euler através da seguinte expressão

$$\begin{bmatrix} a_{ix} \\ a_{iy} \\ a_{iz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_{x\xi} & \lambda_{x\eta} & \lambda_{x\zeta} \\ \lambda_{y\xi} & \lambda_{y\eta} & \lambda_{y\zeta} \\ \lambda_{z\xi} & \lambda_{z\eta} & \lambda_{z\zeta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{i\xi} \\ a_{i\eta} \\ a_{i\zeta} \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

onde λ_{nm} corresponde ao co-seno direcional do n -ésimo eixo de Eckart em relação ao m -ésimo eixo no sistema IAM. Utilizando a aproximação das diferenças finitas para $\mathbf{a}'_i(s_i)$ temos que

$$\mathbf{a}'_i(s_i) \approx \frac{\mathbf{a}_i(s_{j+1}) - \mathbf{a}_i(s_j)}{s_{j+1} - s_j} \quad (1.18)$$

dessa forma, quando a distância entre os passos dessa aproximação for suficientemente pequena o erro no cálculo de $\mathbf{a}'_i(s)$ também será pequeno. Substituindo a Equação 1.18 na Equação 1.14 as Equações de Eckart são reduzidas a

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i(s_j) \times \mathbf{a}_i(s_{j+1}) = 0 \quad (1.19)$$

E as três componentes dessa equação vetorial tornam-se então

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N [a_{ix}(s_j)a_{iy}(s_{j+1}) - a_{iy}(s_j)a_{ix}(s_{j+1})] &= 0 \\ \sum_{i=1}^N [a_{iy}(s_j)a_{iz}(s_{j+1}) - a_{iz}(s_j)a_{iy}(s_{j+1})] &= 0 \\ \sum_{i=1}^N [a_{iz}(s_j)a_{ix}(s_{j+1}) - a_{ix}(s_j)a_{iz}(s_{j+1})] &= 0 \end{aligned} \quad (1.20)$$

A geometria inicial no sistema de Eckart, definida no ponto $s_{j=0}$, é então rotacionada para uma orientação que diagonaliza o tensor de inércia. Para determinar as outras coordenadas rotacionadas nos pontos s_{j+1} as Equações 1.20 são escritas em termos dos ângulos de Euler, θ , ϕ e χ .

As coordenadas cartesianas nos pontos s_{j+1} no sistema de Eckart podem então ser

escritas na forma inversa em função das coordenadas correspondentes no sistema IAM, nos pontos s_{j+1} , utilizando a Equação 1.17. Assim

$$\begin{aligned} [x\xi] \lambda_{y\xi} + [x\eta] \lambda_{y\eta} + [x\zeta] \lambda_{y\zeta} - [y\xi] \lambda_{x\xi} - [y\eta] \lambda_{x\eta} - [y\zeta] \lambda_{x\zeta} &= 0 \\ [y\xi] \lambda_{z\xi} + [y\eta] \lambda_{z\eta} + [y\zeta] \lambda_{z\zeta} - [z\xi] \lambda_{y\xi} - [z\eta] \lambda_{y\eta} - [z\zeta] \lambda_{y\zeta} &= 0 \\ [z\xi] \lambda_{x\xi} + [z\eta] \lambda_{x\eta} + [z\zeta] \lambda_{x\zeta} - [x\xi] \lambda_{z\xi} - [x\eta] \lambda_{z\eta} - [x\zeta] \lambda_{z\zeta} &= 0 \end{aligned} \quad (1.21)$$

onde

$$[\alpha\tau] = \sum_{i=1}^N a_{i\alpha}(s_j) a_{i\tau}(s_{j+1}) \quad (1.22)$$

com $\alpha = x, y$, ou z e $\tau = \xi, \eta$ ou ζ . Os valores de $\lambda_{\alpha\tau}$ presentes nas Equações 1.21 correspondem aos elementos de matriz dos co-senos direcionais calculados no ponto $j+1$. As geometrias no sistema de Eckart e no sistema IAM são quantidades conhecidas; dessa forma, as Equações 1.21 consistem em um conjunto de equações transcendentais que envolvem apenas os três ângulos de Euler. A solução dessas equações é feita através do método de Powell dogleg [13].

Em razão da não linearidade dessas equações a convergência das soluções desse sistema é bem difícil de ser alcançada. Na Referência [14] há um programa no qual Jacobianos analíticos estão implementados no método dogleg para aumentar a eficiência computacional. Com isso, esse sistema é então resolvido de forma iterativa: a partir dos ângulos de Euler conhecidos para o ponto s_j , são geradas as estimativas iniciais para os ângulos de Euler nos pontos s_{j+1} .

1.4 Momento de Inércia Reduzido de Pitzer

Um pião é definido como simétrico quando o pião é equivalente à parte rígida. Um exemplo consiste na molécula de etano, C_2H_6 . É possível interpretar que, em um movimento relativo, enquanto um grupo metil gira o outro permanece rígido.

O momento de inércia reduzido de Pitzer [7], I_{red} , para um pião simétrico é dado por:

$$I_{red} = I_{\text{pião}} - I_{\text{pião}}^2 \left(\frac{\alpha^2}{I_1} + \frac{\beta^2}{I_2} + \frac{\gamma^2}{I_3} \right) \quad (1.23)$$

de forma que o momento de inércia do pião é dado por

$$I_{\text{pião}} = \sum_{i \in \text{pião}} m_i r_i^2 \quad (1.24)$$

onde m_i corresponde a massa do i -ésimo átomo e r_i corresponde a posição do i -ésimo átomo em relação ao eixo de rotação. A partir disso, devem ser agora definidos os eixos x, y e z no pião da seguinte forma: o eixo z corresponde ao eixo em torno do qual há

a rotação interna; o eixo x deve passar pelo centro de massa do pião e por fim, o eixo y é definido de forma que a disposição dos eixos principais A , B e C , da molécula, seja mantida. As quantidades α , β e γ correspondem aos co-senos formados pelos eixos do pião e os eixos principais da molécula.

Para um pião assimétrico, o momento de inércia reduzido, I_{red} é dado então por

$$I_{red} = A - \sum_i^3 \left[\frac{u_{i,y}^2 U^2}{M} + \frac{b_i^2}{I_i} \right] \quad (1.25)$$

com

$$U = \sum_{i \in \text{pião}} m_i k_i \quad (1.26)$$

os termos b_i 's correspondem a

$$b_i = u_{i,z}A - u_{i,x}B - u_{i,y}C + U(u_{i-1,y}r_{i+1} - u_{i+1,y}r_{i-1}) \quad (1.27)$$

onde os índices $i-1$ e $i+1$ referem-se a deslocamentos cíclicos dos eixos principais (por exemplo: se $i=1$, então $i-1=3$, se $i=3$, então $i+1=1$). Os termos A , B e C são dados por

$$A = \sum_{i \in \text{pião}} m_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (1.28)$$

$$B = \sum_{i \in \text{pião}} m_i x_i z_i \quad (1.29)$$

$$C = \sum_{i \in \text{pião}} m_i y_i z_i \quad (1.30)$$

e as quantidades $u_{i,t}$'s, com $i=1,2,3$ e $t=x,y,z$ referem-se aos co-senos entre os ângulos entre os eixos do fragmento rígido e o pião, respectivamente. Essas quantidades são exemplificadas no arranjo

$$\begin{bmatrix} u_{1x} & u_{2x} & u_{3x} \\ u_{1y} & u_{2y} & u_{3y} \\ u_{1z} & u_{2z} & u_{3z} \end{bmatrix} \quad (1.31)$$

Além do programa escrito por Wong [15], Slanina [16] também desenvolveu uma subrotina para calcular os momentos reduzidos de inércia de Pitzer, utilizado neste trabalho.

Termodinâmica Estatística

2.1 Introdução

A Termodinâmica Estatística desempenha um papel de extrema importância em Química Computacional uma vez que, conhecidas as propriedades microscópicas de um determinado sistema, é possível então obter as propriedades macroscópicas desse. Essa conexão é feita através da *Função Partição*. Tal função pode ser interpretada de forma análoga a Função de Onda na Mecânica Quântica: embora não possua significado físico direto, carrega todas as informações necessárias para a determinação das propriedades de um dado sistema.

A Função Partição pode ser compreendida como uma soma sob os estados acessíveis de um sistema levando-se em conta os diferentes pesos de cada estado. Essa soma é escrita na seguinte forma

$$Q = \sum_i^N g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

onde g_i corresponde a degenerescência do i -ésimo estado; ϵ_i o valor do i -ésimo nível energético; k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Além disso, como a energia de um sistema corresponde a soma das contribuições individuais de diferentes fatores (translação, rotação, vibração, etc.), a Função Partição pode também ser escrita como um produto das contribuições individuais¹ na seguinte forma

$$Q = Q_{trans} \times Q_{rot} \times Q_{vib} \times Q_{elec} \times Q_{nuc} \dots \quad (2.2)$$

¹A Função Partição assume a forma de um produto devido a sua forma exponencial. Se considerarmos duas contribuições de energia a e b a Função Partição será então

$$Q = g_a \exp\left(-\frac{a}{k_B T}\right) g_b \exp\left(-\frac{b}{k_B T}\right) = g_a g_b \exp\left(-\frac{a+b}{k_B T}\right).$$

onde Q_{trans} corresponde a Função Partição Translacional, Q_{rot} corresponde à contribuição rotacional, Q_{vib} trata da parte vibracional e Q_{elec} e Q_{nuc} correspondem as contribuições eletrônicas e nucleares, respectivamente. Além disso, os pontos representam que outras contribuições podem ser adicionadas, tais como a rotação interna, acoplamentos de movimentos, etc.

Nas seções seguintes serão abordadas cada uma das principais Funções Partição dentro dos modelos mais utilizados, que consistem nos sistemas quânticos simples da partícula num poço de potencial, rotor rígido e oscilador harmônico para a translação, rotação e vibração, respectivamente.

2.1.1 Função Partição Translacional

A Função Partição translacional, conforme já dito, é baseada no modelo da partícula de massa m num poço de potencial infinito tridimensional, i. e., uma região cúbica de dimensões (a, b, c) cujo potencial é nulo limitada por potenciais infinitos em suas bordas. A Equação de Schrödinger para essa situação é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^3 \frac{d^2}{dq_i^2} \Psi_k(\{q_i\}) = \epsilon_k \Psi_k(\{q_i\}) \quad (2.3)$$

onde \hbar corresponde a constante de Plank reduzida, $\{q_i\}$ corresponde ao conjunto de coordenadas $\{q_1, q_2, q_3\}$ e $\Psi_k(\{q_i\})$ corresponde a Função de Onda do k -ésimo estado translacional, dependente do conjunto de coordenadas $\{q_i\}$.

A partir do método da separação de variáveis e assumindo que a função de onda $\Psi(\{q_i\})$ corresponda ao produto de funções independentes para cada uma das coordenadas, a Função de Onda pode então ser escrita na seguinte forma

$$\Psi_k(\{q_i\}) = \psi_k(q_1)\psi_k(q_2)\psi_k(q_3). \quad (2.4)$$

A partir disso, podemos então escrever a Equação 2.3 na seguinte forma

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m\psi_k(q_1)} \frac{d^2\psi_k(q_1)}{dq_1^2}\right) - \left(\frac{\hbar^2}{2m\psi_k(q_2)} \frac{d^2\psi_k(q_2)}{dq_2^2}\right) - \left(\frac{\hbar^2}{2m\psi_k(q_3)} \frac{d^2\psi_k(q_3)}{dq_3^2}\right) = \epsilon_k. \quad (2.5)$$

Assim, conhecendo a propriedade aditiva da energia, é possível separar os três termos independentes da Equação 2.5 em três equações diferenciais distintas, na seguinte forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_k(q_1)}{dq_1^2} = \epsilon_{k,q_1} \psi_k(q_1) \quad (2.6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_k(q_2)}{dq_2^2} = \epsilon_{k,q_2} \psi_k(q_2) \quad (2.7)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_k(q_3)}{dq_3^2} = \epsilon_{k,q_3} \psi_k(q_3) \quad (2.8)$$

com

$$\epsilon_k = \epsilon_{k,q_1} + \epsilon_{k,q_2} + \epsilon_{k,q_3}. \quad (2.9)$$

Não faz parte deste trabalho apresentar detalhadamente a solução de cada uma dessas equações diferenciais, cujos passos das soluções podem ser encontrados em diversos livros-texto de Mecânica Quântica[17, 18, 19]. É interessante aqui utilizarmos os autovalores conhecidos para esse problema

$$\epsilon_{k,\{q_i\}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{k_{q_1}^2}{a^2} + \frac{k_{q_2}^2}{b^2} + \frac{k_{q_3}^2}{c^2} \right), \quad k_{q_i} = 1, 2, 3, \dots, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.10)$$

Então, uma vez conhecidos os autovalores da Equação 2.3, torna-se possível calcular a Função Partição Translacional do sistema. Substituindo os autovalores na expressão 2.1 temos que

$$\begin{aligned} Q_{trans} &= \sum_{i,k_{q_i}} \exp \left[-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mk_B T} \left(\frac{k_{q_1}^2}{a^2} + \frac{k_{q_2}^2}{b^2} + \frac{k_{q_3}^2}{c^2} \right) \right] \\ &= \sum_{k_{q_1}} \exp \left(-\frac{\hbar^2 \pi^2 k_{q_1}^2}{2ma^2 k_B T} \right) \sum_{k_{q_2}} \exp \left(-\frac{\hbar^2 \pi^2 k_{q_2}^2}{2mb^2 k_B T} \right) \sum_{k_{q_3}} \exp \left(-\frac{\hbar^2 \pi^2 k_{q_3}^2}{2mc^2 k_B T} \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Para o cálculo do valor da soma sobre infinitos estados discretos, k_{q_i} , utiliza-se a seguinte aproximação: assumindo a existência de infinitos estados discretos e que a separação desses estados seja bastante pequena, em termos práticos, corresponde a entender que tais estados discretos formem um contínuo, em razão da sua proximidade. Com isso é possível transformar a soma em uma integral. Considerando a soma apenas em q_1 temos que

$$\sum_{k_{q_1}} \exp \left(-\frac{\hbar^2 \pi^2 k_{q_1}^2}{2ma^2 k_B T} \right) = \int_0^\infty \exp \left(-\frac{\hbar^2 \pi^2 k_{q_1}^2}{2ma^2 k_B T} \right) dk_{q_1}. \quad (2.12)$$

Essa expressão é conhecida como *Integral Gaussiana*. Sua solução é baseada em uma mudança de coordenadas cartesianas para coordenadas polares de forma que o resultado apresenta-se na seguinte forma

$$\int_0^\infty e^{-\alpha n^2} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (2.13)$$

Dessa forma, ainda para a integral ao longo de q_1 , chamando $\alpha = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mk_B T}$ temos que

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\hbar^2 \pi^2 k_{q_1}^2}{2ma^2 k_B T}\right) dk_{q_1} = \left[\frac{mk_B T}{2\hbar^2 \pi}\right]^{\frac{1}{2}} a \quad (2.14)$$

Como as integrais para as dimensões q_2 e q_3 apresentam a mesma forma da integral para q_1 , com exceção dos valores de a, b e c , a função partição pode então ser escrita como

$$Q_{trans} = \left[\frac{mk_B T}{2\hbar^2 \pi}\right]^{\frac{3}{2}} abc \quad (2.15)$$

ou ainda

$$Q_{trans} = \left[\frac{mk_B T}{2\hbar^2 \pi}\right]^{\frac{3}{2}} V_{caixa} \quad (2.16)$$

com

$$V_{caixa} = abc$$

2.1.2 Função Partição Rotacional

A Função Partição para o movimento rotacional é aproximada a partir dos autovalores obtidos da aproximação do Rotor Rígido. Uma molécula poliatômica apresenta um grau de liberdade em torno de cada eixo principal de inércia. Esses eixos são conhecidos como A, B e C e seus momentos de inércia são denominados I_A, I_B e I_C , respectivamente.

Dessa forma, a energia clássica, $\mathcal{E}_{clássica}$ para a rotação rígida de uma molécula com três eixos de inércia é dado por

$$\mathcal{E}_{clássica} = \sum_i \frac{1}{2} I_i \omega_i^2, \quad i = A, B, C \quad (2.17)$$

onde o conjunto $\{I_i\}$ corresponde aos eixos principais de inércia e o conjunto $\{\omega_i\}$ corresponde as velocidades angulares de rotação em torno dos eixos de inércia.

Utilizando ainda argumentos clássicos, o momento angular, \mathbf{L}_i de um corpo rígido

é dado pela expressão

$$\mathbf{L}_i = I_i \boldsymbol{\omega}_i. \quad (2.18)$$

Combinando então a Equação 2.18 com a Equação 2.17 é possível escrever a energia rotacional clássica na forma

$$\mathcal{E}_{\text{clássica}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{L}_A^2}{I_A} + \frac{\mathbf{L}_B^2}{I_B} + \frac{\mathbf{L}_C^2}{I_C} \right). \quad (2.19)$$

Em Mecânica Quântica, o Hamiltoniano deve ser escrito de acordo com as regras de quantização da posição e momento linear. Nesse texto será tratado apenas o caso do rotor rígido para uma molécula linear para ilustrar o cálculo da Função Partição Rotacional.

Supondo então uma molécula linear de momento de inércia I e momento angular \mathbf{L} seu Hamiltoniano pode ser escrito na forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{L}^2}{2I} \quad (2.20)$$

de forma que a Equação de Schrödinger pode então ser escrita como

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{L}^2}{2I} Y_\ell^m(\theta, \phi) = \epsilon_{rot, \ell} Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (2.21)$$

onde a Função de Onda $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ representa o conjunto de funções conhecidas como *Harmônicos Esféricos*. É possível ver que os Harmônicos Esféricos dependem dos parâmetros ℓ , m , e os ângulos θ e ϕ ; no entanto, as energias rotacionais de uma molécula linear dependem apenas de ℓ e são dadas por

$$\epsilon_{rot, \ell} = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1) \quad (2.22)$$

de forma que as os níveis rotacionais apresentam degenerescência igual a $2\ell + 1$ e para cada valor de ℓ o valor de m é dado por $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$.

Uma vez conhecidos os autovalores rotacionais, podemos então calcular a Função Partição rotacional através da substituição dos autovalores rotacionais, Equação 2.22, na Equação 2.1; o que resulta em

$$Q_{rot} = \sum_{\ell} (2\ell + 1) \exp \left[-\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2Ik_B T} \right]. \quad (2.23)$$

É bastante comum encontrarmos a Equação 2.23 na seguinte forma

$$Q_{rot} = \sum_{\ell} (2\ell + 1) \exp \left[-\frac{\ell(\ell + 1)\Theta_{rot}}{T} \right] \quad (2.24)$$

onde a grandeza $\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ é conhecida como Temperatura Rotacional e possui unidade de temperatura, K.

De forma semelhante à Função Partição translacional, a ampla quantidade de estados acessíveis é utilizada para que o conjunto das energias $\{\epsilon_{rot,\ell}\}$ seja considerado contínuo e temos então que

$$\begin{aligned} Q_{rot} &= \sum_{\ell} (2\ell + 1) \exp \left[-\frac{\ell(\ell + 1)\Theta_{rot}}{T} \right] \\ &= \int_0^{\infty} (2\ell + 1) \exp \left[-\frac{\ell(\ell + 1)\Theta_{rot}}{T} \right] d\ell. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Realizando a seguinte substituição de variáveis

$$u = \ell(\ell + 1), \quad du = 2\ell + 1$$

temos que

$$\begin{aligned} Q_{rot} &= \int_0^{\infty} \exp \left(-u \frac{\Theta_{rot}}{T} \right) du \\ &= -\frac{T}{\Theta_{rot}} \exp \left(-u \frac{\Theta_{rot}}{T} \right) \Big|_0^{\infty} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Para baixas temperaturas, i.e., quando $T \ll \Theta_{rot}$, a integral pode ser avaliada como $\frac{T}{\Theta_{rot}}$ e conseqüentemente

$$Q_{rot} = \frac{T}{\Theta_{rot}}, \quad \text{para baixas temperaturas.} \quad (2.27)$$

Para temperaturas comparáveis ou maiores que Θ_{rot} a integral é resolvida através da aproximação de Mulholland, discutida na Referência [20], e a integral é escrita na forma da seguinte soma

$$Q_{rot} = \frac{T}{\Theta_{rot}} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\Theta_{rot}}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_{rot}}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_{rot}}{T} \right)^3 + \dots \right] \quad (2.28)$$

É possível perceber que essa expressão trata-se de uma correção à aproximação feita anteriormente, para baixas temperaturas. Tomando como exemplo $T = 1$ K, a expressão

de Mulholland nos dá que

$$Q_{rot} = \frac{1}{\Theta_{rot}} \left[1 + \frac{\Theta_{rot}}{3} + \frac{\Theta_{rot}^2}{15} + \frac{4\Theta_{rot}^3}{315} + \dots \right]. \quad (2.29)$$

o que representa um erro de aproximadamente 10% em relação ao valor $\frac{1}{\Theta_{rot}}$. No entanto, quando $T = 100$ K esse erro cai para 1%. Dessa forma, é possível utilizar a aproximação dada na Equação 2.27 para as temperaturas usuais, em torno de 298, 15 K.

Além disso, outro fator importante no movimento rotacional de uma molécula diz respeito a simetria da mesma. Isso ocorre pois alguns eixos de simetria podem ser contabilizados de forma excessiva e dessa forma, é necessário dividir a Função Partição rotacional pelo número de simetria, σ , da molécula de forma que

$$Q_{rot} = \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}}. \quad (2.30)$$

Para moléculas poliatômicas, nas quais existem três graus de liberdade rotacionais, deve-se levar em conta os diferentes momentos de inércia A , B e C relativos à rotação em torno de cada um dos eixos, de forma que a Função Partição rotacional é escrita na forma

$$Q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left[\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.31)$$

Essa expressão é deduzida com clareza na Referência[20].

2.1.3 Função Partição Vibracional

Para o cálculo da Função Partição vibracional de um sistema poliatômico é necessário obtermos inicialmente os autovalores de energia para as diferentes frequências vibracionais desse sistema. A aproximação mais comum para o potencial vibracional consiste em um potencial quadrático na forma

$$V(\{\mathbf{q}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_i k_i |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i,eq}|^2 \quad (2.32)$$

onde o conjunto $\{\mathbf{q}_i\}$ corresponde aos deslocamentos no i -ésimo modo normal de vibração e o conjunto $\{\mathbf{q}_{i,eq}\}$ corresponde a distância de equilíbrio também no i -ésimo modo normal.

Nesta seção será feito o tratamento para somente um modo normal de vibração. Dessa forma, escrevendo o termo que trata do deslocamento para apenas um modo, na

Equação 2.32, como $|\mathbf{q} - \mathbf{q}_{eq}|^2 = x^2$ é possível reescrever esse potencial na forma

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.33)$$

ou ainda, utilizando a definição de frequência angular clássica²

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (2.34)$$

A partir disso é possível então construir o Hamiltoniano para o Oscilador Harmônico. O método que será utilizado aqui é conhecido como método da segunda quantização, que faz o uso de operadores escada³. Esse método pode ser encontrado já na primeira edição do livro *The principles of Quantum Mechanics*, de Dirac, publicado em 1930 [21].

Dessa forma, a Equação de Schrödinger para uma partícula de massa m sujeita ao potencial harmônico descrito na Equação 2.34 pode ser escrito na forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_{vib,n}(x) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \psi_{vib,n}(x) = \epsilon_{vib,n} \psi_{vib,n}(x). \quad (2.35)$$

Agora os operadores escada de *subida*, a^+ , e *descida*, a^- , são definidos através das seguintes expressões

$$a^+ = -\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{m\omega^2}{2}} x \quad (2.36)$$

$$a^- = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{m\omega^2}{2}} x \quad (2.37)$$

e obedecem ainda as seguintes regras de comutação⁴

$$[a^-, a^+] = \frac{1}{2}\hbar\omega, \quad [a^-, a^-] = [a^+, a^+] = 0. \quad (2.38)$$

²A frequência angular clássica é definida como

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

³Operadores escada são operadores capazes de excitar ou promover a deexcitação de um estado quântico, o que é ilustrado pelas expressões

$$a^+|n\rangle = |n+1\rangle, \quad a^-|n\rangle = |n-1\rangle,$$

desde que n não corresponda ao primeiro nem ao último estado quântico acessível.

⁴A operação de comutação entre dois operadores A e B é definida como

$$[A, B] = AB - BA$$

Outras relações de comutação importantes para esses operadores são

$$[a^-, \mathcal{H}] = a^- \hbar\omega, \quad [a^+, \mathcal{H}] = -a^+ \hbar\omega. \quad (2.39)$$

Escrevendo agora a Equação 2.35 utilizando os operadores escada definidos na Equação 2.36 temos que

$$\left\{ a^+ a^- + \frac{1}{2} \hbar\omega \right\} \psi_{vib,n}(x) = \epsilon_{vib,n} \psi_{vib,n}(x). \quad (2.40)$$

Com isso, uma vez conhecida a capacidade dos operadores escada de promover um estado quântico (a^+) ou rebaixá-lo (a^-); se $\psi_{rot,n}(x)$ é uma autofunção da Equação 2.35 com autovalor $\epsilon_{vib,n}$, o que é verdade, se atuarmos esses operadores nessa autofunção teremos que

$$a^- \psi_{vib,n}(x) \text{ gera uma autofunção com autovalor } \epsilon_{vib,n} - \hbar\omega \quad (2.41)$$

$$a^+ \psi_{vib,n}(x) \text{ gera uma autofunção com autovalor } \epsilon_{vib,n} + \hbar\omega \quad (2.42)$$

Tomando um autovalor arbitrário, diga-se $\epsilon_{vib,k}$, e aplicarmos o operador a^- k vezes de forma suscetível, chegaremos então ao menor valor de energia permitido: o valor nulo. Dessa forma, aplicando agora o operador a^+ sucessivas vezes é possível chegar a expressão para os autovalores do oscilador harmônico, dada por

$$\epsilon_{vib,n} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.43)$$

é possível ainda perceber que a degenerescência dos estados vibracionais em relação a um único modo é unitária, uma vez que cada valor de n gera um autovalor diferente $\epsilon_{vib,n}$.

Uma vez conhecidos os autovalores referentes a um modo vibracional é possível calcular a Função Partição vibracional substituindo a Equação 2.43 em 2.1

$$Q_{vib} = \sum_n \exp \left[-\frac{\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}{k_B T} \right] \quad (2.44)$$

que pode ser reescrita na forma do produto

$$Q_{vib} = \sum_n \exp \left(-\frac{\hbar\omega n}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right). \quad (2.45)$$

Assim como feito para o caso rotacional, as constantes \hbar , ω e k_B podem ser agrupadas como uma temperatura vibracional Θ_{vib} , dada por

$$\Theta_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (2.46)$$

e a Equação 2.45 pode então ser escrita na forma

$$Q_{vib} = \sum_n \exp\left(-\frac{\Theta_{vib}n}{T}\right) \exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{2T}\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.47)$$

que leva a seguinte expressão

$$\begin{aligned} Q_{vib} &= \left[1 + \exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{T}\right) + \exp\left(-\frac{2\Theta_{vib}}{T}\right) + \dots \right] \exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{2T}\right) \\ &= \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)} \exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{2T}\right) \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$(2.50)$$

Conforme dito anteriormente, a Equação 2.48 diz respeito apenas a um modo vibracional. Em uma molécula poliátômica não-linear, na qual existem $3N - 6$ modos normais⁵, a Função Partição vibracional é escrita como o produto de cada modo, uma vez que o acoplamento entre tais modos não é considerado. Dessa forma

$$Q_{vib} = \prod_i \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{vib,i}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{vib,i}}{T}\right)}. \quad (2.51)$$

2.1.4 Função Partição Rotação Interna

Conforme dito no capítulo anterior, existem três tipos de rotações internas: aquelas cuja barreira é extremamente alta (rotações impedidas), aquelas de barreiras moderadas e as rotações livres.

A Função Partição clássica para as rotações livres são escritas na forma [22]

$$Q_{\text{rotor livre}}^{\text{clássica}} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}} \int_0^{\frac{2\pi}{n}} \sqrt{I_{red}(\varphi)} d\varphi \quad (2.52)$$

⁵ $3N - 7$ quando há a presença da rotação interna.

onde o limite superior da integral, $\frac{2\pi}{n}$, corresponde à simetria da rotação, uma vez que a rotação é periódica em 2π e n corresponde ao número de simetria nesse período.

A Função Partição clássica de uma rotação interna sujeita a um potencial periódico na forma abaixo

$$V(\varphi) = \frac{1}{2}V_n [1 - \cos n\varphi] \quad (2.53)$$

podem ser escritas na forma [23]

$$Q_{tor}^{clássica} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}} \int_0^{\frac{2\pi}{n}} \sqrt{I_{red}(\varphi)} d\varphi \exp \left[-\frac{V_n (1 - \cos n\varphi)}{2k_B T} \right] \quad (2.54)$$

ou ainda

$$Q_{tor}^{clássica} = Q_{rotor\ livre}^{clássica} \exp \left[-\frac{V (1 - \cos n\varphi)}{2k_B T} \right] \quad (2.55)$$

2.1.4.1 Função Partição de Pitzer e Gwinn

Pitzer e Gwinn [22] mostraram que separando o movimento rotacional do movimento de torção na energia cinética (conforme discutido na seção 1.2 do capítulo anterior), era possível escrever uma Equação de Schrödinger na forma

$$-\left\{ \sum_m^N \frac{\hbar^2}{2I_{red}} \frac{d^2}{d\varphi_m^2} + V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N) \right\} \psi_{int.rot}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N) = \epsilon_{int.rot} \psi_{int.rot}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N) \quad (2.56)$$

onde o potencial $V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N)$ é escrito como uma soma de funções periódicas

$$V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N) = \sum_m^N \frac{1}{2} V_m [1 - \cos n_m \varphi_m]. \quad (2.57)$$

E esse potencial pode ser expandido em uma série de potências, na seguinte forma

$$V = \frac{1}{2} \sum_m \sum_{m'} b_{mm'} \phi_m \phi_{m'} \quad (2.58)$$

$$+ \frac{1}{3!} \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} c_{mm'm''} \phi_m \phi_{m'} \phi_{m''} + \dots$$

$$b_{mm'} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \phi_m \partial \phi_{m'}} \right) \Big|_{\text{equilíbrio}} \quad (2.59)$$

$$c_{mm'm''} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial \phi_m \partial \phi_{m'} \partial \phi_{m''}} \right) \Big|_{\text{equilíbrio}} \quad (2.60)$$

Se considerarmos apenas o primeiro termo da soma obtemos o equivalente à aproximação harmônica, que não é adequado ao tratamento de rotações internas, conforme discutido no capítulo anterior. Os termos de ordem superior possuem então a função de possibilitar a descrição desses movimentos de grande amplitude.

Entretanto, uma aproximação bem razoável segundo Pitzer e Gwinn consiste em escrever a função partição clássica para a rotação interna adicionada a um termo de correção quântico, de forma que a expressão resultante será

$$Q_{tor} = Q_{tor}^{clássica} \left(\frac{Q_{HO}^{quântica}}{Q_{HO}^{clássica}} \right) \quad (2.61)$$

onde $Q_{tor}^{clássica}$ corresponde à expressão 2.54 para todo o espaço de fase, i.e., todas as coordenadas e momentos; $Q_{HO}^{quântica}$ corresponde à função partição vibracional baseada no oscilador harmônico quântico, Equação 2.51, e $Q_{HO}^{clássica}$ corresponde à função partição vibracional baseada no oscilador harmônico clássico, dado apenas pelo primeiro termo da série na Equação 2.58.

Dessa forma, substituindo então a expressão 2.54 na função partição proposta por Pitzer e Gwinn, temos que

$$Q_{tor} = \left(\frac{Q_{HO}^{quântica}}{Q_{HO}^{clássica}} \right) \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}} \int_0^{2\pi} \sqrt{I_{red}(\varphi)} d\varphi \exp \left[-\frac{V(1 - \cos n\varphi)}{2k_B T} \right]. \quad (2.62)$$

A solução para essa integral é obtida com a utilização das funções de Bessel [22, 24], J_0 ⁶. Isso permite que a função partição seja escrita na forma

$$\begin{aligned} Q_{tor} &= \left(\frac{Q_{HO}^{quântica}}{Q_{HO}^{clássica}} \right) \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{n^2 \hbar^2}} \sqrt{I} \exp \left(-\frac{V_0}{2k_B T} \right) J_0 \left(\frac{iV_0}{2k_B T} \right) \\ &= Q_{HO}^{quântica} \sqrt{\frac{\pi V_0}{k_B T}} \exp \left(-\frac{V_0}{2k_B T} \right) J_0 \left(\frac{iV_0}{2k_B T} \right) \end{aligned} \quad (2.63)$$

É interessante discutir ainda que a razão na função partição de Pitzer, Equação 2.63, tende a 1 para altas temperaturas. Isso ocorre pois nesse limite, os efeitos quânticos deixam de ser observados, prevalecendo o comportamento clássico. Também é importante ressaltar que quando os tratamentos clássicos, $Q_{tor}^{clássica}$ e $Q_{HO}^{clássica}$, são descritos de forma detalhada, espera-se que a função partição também descreva o sistema de forma adequada a baixas temperaturas. Isso ocorre pois nos limites de baixas tem-

⁶As funções de Bessel são soluções gerais das Equações de Bessel, definidas como

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - \alpha^2)y = 0.$$

peraturas a função de Bessel comporta-se de forma semelhante ao oscilador harmônico quântico.

É possível ainda destacar o trabalho de McClurg *et al.* [25] que utiliza os aproximantes de Padé⁷ para a correção da superestimação da Energia de Ponto Zero na função partição do oscilador harmônico quântico, que conduz à seguinte expressão

$$Q_{tor} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) Q_{HO}^{quântica} \sqrt{\frac{\pi V_0}{2k_B T}} \exp\left(-\frac{V_0}{2k_B T}\right) J_0\left(\frac{iV_0}{2k_B T}\right) \quad (2.64)$$

com

$$\Delta E = \frac{2\pi\hbar\omega^2}{\hbar\omega + 16V_0} \quad (2.65)$$

2.1.4.2 Função Partição de Truhlar

Com o aumento no número de aproximações realizadas no intuito de descrever a rotação interna, Truhlar [27] sugeriu uma aproximação para a função partição da rotação interna que demandasse menor esforço computacional. Isso foi feito através da interpolação do i -ésimo modo harmônico e os limites de uma rotação livre, resultando na expressão

$$\begin{aligned} Q_{i,tor} &\approx Q_{i,HO}^{quântica} \tanh\left(\frac{Q_{i,rotação\ livre}}{Q_{i,HO}^{clássica}}\right) \\ &= Q_{i,HO}^{quântica} \tanh\left(\sqrt{\frac{\pi V_0}{k_B T}}\right) \end{aligned} \quad (2.66)$$

A interpolação de Truhlar pode ser comparada ao fator de correção de Pitzer e Gwinn, uma vez que a primeira cumpre o mesmo papel que a segunda nos limites de baixas frequências e temperaturas.

Uma vez conhecidos tais modelos, a Figura 2.1 (adaptada da Referência [23]) mostra a comparação dos valores tabelados por Pitzer e Gwinn aos valores obtidos através da aproximação do Oscilador Harmônico, aproximação de Truhlar [27] e a aproximação de Pitzer e Gwinn [22] quando $Q_{rotor\ livre} = 20$. É possível perceber que para valores relativamente elevados da função partição para o rotor livre a aproximação de Pitzer e Gwinn produz resultados com erros menores que 5% no intervalo $0 < \frac{V_0}{k_B T} \leq 1$ e quando $\frac{V_0}{k_B T} > 1$, a razão em relação aos valores exatos da função partição é igual a 1. Também é importante ressaltar que com o aumento do parâmetro $\frac{V_0}{k_B T}$ a função partição baseada na aproximação de Truhlar, conforme descrito anteriormente, apresenta um comportamento semelhante aquela fundamentada no oscilador harmônico.

⁷Os aproximantes de Padé consistem na representação de funções através de funções racionais[26]

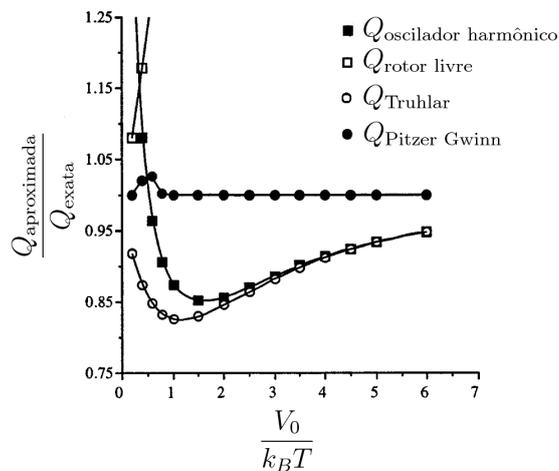


Figura 2.1: Comparação entre os valores exatos tabelados para a função de onda para a rotação interna em relação aos modelos utilizados em função da barreira de potencial $V_0/k_B T$ para $Q_{\text{Rotor Livre}} = 20$.

2.1.4.3 Função Partição de Ayala e Schlegel

Embora a função partição proposta por Pitzer e Gwinn funcione bem para altos valores da função partição para a rotação livre, é possível observar ainda um desvio dessa aproximação para baixos valores de $Q_{\text{rotor livre}}$. Com isso, em 1998, Ayala e Schlegel [23] propuseram uma correção polinomial à função partição de Pitzer e Gwinn de forma a aumentar o limite de aplicação dessa função partição. Essa correção foi feita através dos valores tabelados por Pitzer e Gwinn de forma que a função partição assumiu então a forma

$$Q_{i,rot} = \left(\frac{Q_{OH,i}^{\text{quântica}}}{Q_{OH,i}^{\text{clássica}}} \right) Q_{i,rotor\ livre} \times \exp\left(-\frac{V_0}{2k_B T}\right) J_0\left(\frac{iV_0}{2k_B T}\right) \quad (2.67)$$

$$= Q_{i,rotor\ livre} \left[1 + P_1 \exp\left(-\frac{V_0}{2k_B T}\right) \right] \quad (2.68)$$

onde P_1 consiste em um polinômio escrito em função de $\frac{1}{Q_{\text{rotor livre}}}$ e $\sqrt{\frac{V_0}{k_B T}}$.

Utilizando essa idéia, também é possível escrever a função partição exata para a rotação interna, na forma

$$Q_{i,rot}^{\text{exata}} = Q_{i,rotor\ livre} \left[1 + P_2 \exp\left(-\frac{V_0}{2k_B T}\right) \right] \quad (2.69)$$

onde P_2 trata-se de outro polinômio; também escrito em função de $\frac{1}{Q_{\text{rotor livre}}}$ e $\sqrt{\frac{V_0}{k_B T}}$. A forma desses polinômios P_1 e P_2 podem ser encontradas na Referência [29]

Dessa forma, a aproximação de Ayala e Schlegel trata-se de uma função partição que mantém aliados o bom comportamento da função de Pitzer e Gwinn e o comportamento para baixos valores de $Q_{\text{rotor livre}}$ das Equações 2.67 e 2.69, e pode ser escrita como

$$Q_{i,tor}^{\text{Ayala Schlegel}} = \left(\frac{Q_{OH,i}^{\text{quântica}}}{Q_{OH,i}^{\text{clássica}}} \right) Q_{i,\text{rotor livre}} \left[\frac{1 + P_1 \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T}\right)}{1 + P_2 \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T}\right)} \right] \times \exp\left(-\frac{V_0}{2k_B T}\right) J_0\left(\frac{iV_0}{2k_B T}\right) \quad (2.70)$$

Essa função partição foi testada pelos autores nos limites $1,818 \leq Q_{\text{rotor livre}} \leq 20$

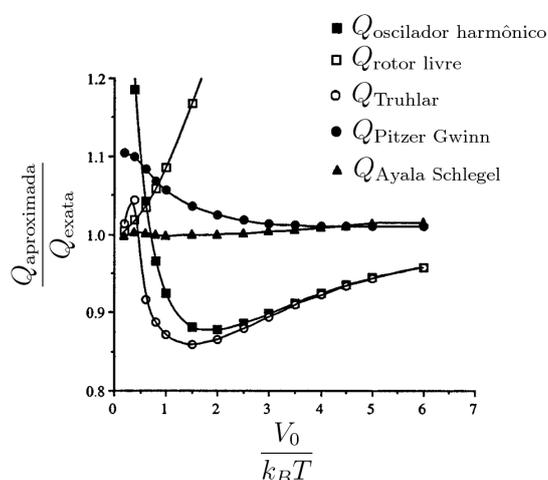


Figura 2.2: Comparação entre os valores exatos tabelados para a função de onda para a rotação interna em relação aos modelos utilizados em função da barreira de potencial $V_0/k_B T$ para $Q_{\text{Rotor Livre}} = 2$.

e $0,2 \leq Q_{\text{rotor livre}} \leq 3$ de forma que os resultados apresentados reproduzem os valores tabelados com desvios médios de 0,4% (com desvio máximo de 2,1% quando $Q_{\text{rotor livre}} = 1,818$ e $V_0/k_B T = 8$). A Figura 2.2 (também adaptada da Referência [23]) mostra o comportamento dessa aproximação para o referido domínio da função partição. A função partição de Ayala e Schlegel está implementada no programa GAUSSIAN 03 [28].

2.2 Pêndulo Quântico

O pêndulo clássico possui uma longa e rica história, além de uma ampla discussão em diversos âmbitos e formalismos. Entretanto, o pêndulo quântico, discutido inicialmente por Condon [30] em 1928, não foi igualmente abordado em livros-texto de Mecânica

Quântica. Embora muitos esforços tenham sido feitos nessa época para a obtenção de soluções exatas ou aquelas utilizando métodos perturbativos, com o passar dos anos esse modelo tem sido cada vez menos aplicado. Recentemente, Baker *et. al* [31] trouxeram à tona interessantes aplicações desse modelo, sendo um deles a obtenção dos autovalores para o problema da rotação interna.

A Figura 2.3 mostra um pêndulo de massa m preso a um fio de comprimento ℓ , inextensível e de massa desprezível, submetido a um campo gravitacional \vec{g} .

Considerando apenas o caso unidimensional, é possível escrever a Equação de

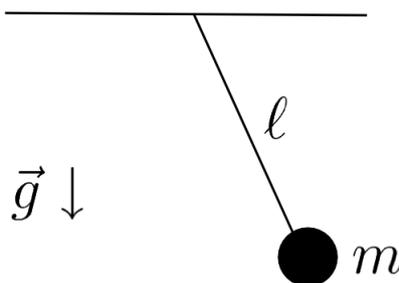


Figura 2.3: Representação esquemática do pêndulo

Schrödinger para o pêndulo quântico simples de massa m e comprimento ℓ na seguinte forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m\ell^2} \frac{d^2\psi}{d\theta^2} + mg\ell [1 - \cos\theta] \psi = \epsilon\psi \quad (2.71)$$

ou ainda

$$-\frac{\hbar^2}{2m\ell^2} \frac{d^2\psi}{d\theta^2} + V_0 [1 - \cos\theta] \psi = \epsilon\psi \quad (2.72)$$

com $V_0 = mg\ell$ e sendo g a constante gravitacional.

Reescrevendo a Equação 2.72 na forma adimensional, ou seja, através das seguintes substituições $U_0 = V_0 \frac{2m\ell^2}{\hbar^2}$ e $\epsilon = \epsilon \frac{mg\ell}{\hbar^2}$ temos que

$$-\frac{d^2\psi}{d\theta^2} + U_0 [1 - \cos\theta] \psi = \epsilon\psi. \quad (2.73)$$

É interessante discutir aqui que para deslocamentos muito pequenos de θ , a Equação 2.73 se assemelha à Equação 2.35 (Oscilador Harmônico Unidimensional) uma vez que nessa aproximação $\cos\theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$, o que nos conduz a

$$-\frac{d^2\psi}{d\theta^2} + \frac{U_0}{2} \theta^2 \psi = \epsilon\psi. \quad (2.74)$$

No entanto, para amplitudes que extrapolam tal limite, a Equação 2.73 pode ser escrita na forma de uma Equação de Mathieu[32]. Tal equação é escrita na seguinte

forma

$$\frac{d^2y}{dz^2} + [a - 2q \cos(2z)] = 0. \quad (2.75)$$

Dessa forma, para que a Equação 2.73 seja escrita na forma de uma Equação de Mathieu é necessário apenas realizar a mudança de variáveis $\theta = 2z$; de forma que os parâmetros a e q da Equação de Mathieu para o pêndulo quântico serão então dados por

$$a = 4(\varepsilon - U_0) \quad (2.76)$$

$$q = 2U_0. \quad (2.77)$$

Uma propriedade das funções de Mathieu consiste na paridade dos seus autovalores,

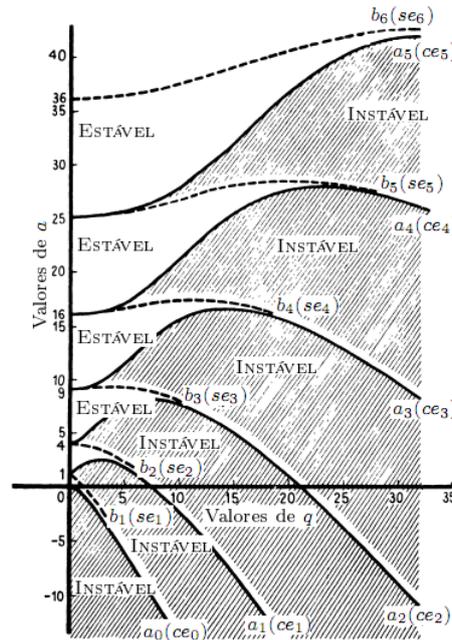


Figura 2.4: Conjunto dos autovalores $\{a_i, b_i\}$ em função de q .

uma vez que esses apresentam-se na forma de um conjunto de pares $\{a_i, b_i\}$, conforme ilustra a Figura 2.4 - adaptada da Referência [32]. É possível perceber que esses autovalores são degenerados quando $q = 0$ nos limites pequenos para $q \neq 0$. É possível perceber também a relação de degenerescência dos autovalores a_i e b_i

$$a_i = b_{i+1}, \quad \text{para } i \geq 0 \quad \text{e } q \rightarrow \infty. \quad (2.78)$$

Usualmente os autovalores da Equação de Mathieu podem ser obtidos em diversos pacotes computacionais nos quais requerem apenas a entrada dos parâmetros a e q . A Referência [32] discute ainda algumas aproximações para limites pequenos do parâmetro

q que permitem o cálculo dos autovalores e autofunções da Equação de Mathieu bem como outras de suas aplicações.

2.2.1 Aplicações

Uma vez conhecida a aproximação da equação do pêndulo quântico a uma Equação de Mathieu é possível realizar algumas aplicações para os modos de baixa frequência vibracional, importantes para o cálculo correto das propriedades termodinâmicas de um sistema. Na revisão realizada por Baker *et al*[31] foram tratados dois exemplos de rotação interna: a rotação interna sujeita a um potencial de baixa energia (quase livre) e a rotação interna restrita. Para o primeiro caso, foi escolhida a molécula de Etano C_2H_6 enquanto para o segundo caso foi escolhido o complexo K_2PtCl_6 .

2.2.1.1 Etano

O potencial para a rotação interna do etano é dado, na forma da Equação 2.73 pela expressão

$$V(\theta) = 47,2 [1 - \cos 3\theta], \quad (2.79)$$

a Equação de Schrödinger adimensional⁸ torna-se então

$$-\frac{d^2\psi}{d\theta^2} + 47,2 [1 - \cos 3\theta] \psi = \varepsilon\psi. \quad (2.80)$$

Para que essa equação seja escrita na forma de uma Equação de Mathieu é necessário que seja feita a seguinte substituição de variável $3\theta = 2z$, o que transforma os parâmetros a e q em

$$q = \frac{2}{9}U_0 \quad (2.81)$$

$$a = \frac{4}{9}(\varepsilon - U_0). \quad (2.82)$$

É possível perceber que para calcularmos os autovalores da rotação interna ε é necessário que seja conhecido o conjunto dos valores característicos da Equação de Mathieu, $\{a_i, b_i\}$, para $q = \frac{2}{9}U_0$.

A Tabela 2.1 mostra os autovalores para a rotação interna referentes ao etano calculados utilizando a aproximação do pêndulo quântico. De uma forma geral, para baixos valores de m , os valores obtidos através dessa aproximação seguem o padrão observado

⁸A Equação de Schrödinger completa tem a forma

$$-\left\{ \frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\theta^2} + V(\theta) \right\} \psi = \varepsilon\psi,$$

o momento de inércia utilizado pelos autores foi igual a $I = 5,39 \times 10^{-47} \text{ kg.m}^2$

para o Oscilador Harmônico; no entanto, essa relação sofre um considerável desvio a partir do quinto estado rotacional. Isso ocorre pois os autovalores começam a atingir o topo da barreira de rotação, $2U_0$, o que faz com que os estados sejam mais próximos em energia.

Tabela 2.1: Níveis de energia adimensionais para a molécula de etano quando $U_0 = 47,25$ utilizando a aproximação do pêndulo quântico bem como a comparação com os resultados conhecidos para o oscilador harmônico e para o rotor livre. Para o rotor livre foram considerados apenas os estados ímpares.

Estado, $m(m+1)$	Pêndulo Quântico		Oscilador Harmônico	Rotor-livre
	$\{a_i, b_i\}$	$\varepsilon^{QP} = \frac{9a_i}{4} + U_p$	$\varepsilon^{OH} = 3\sqrt{\frac{U_0}{2}}$	$\varepsilon^R = \frac{9m^2}{4} + U_0$
1	$a_0 = -14,780$	13,95	14,6	
2	$b_2 = -2,9118$	40,65	43,8	
3	$a_2 = 7,5425$	64,17	73,0	
4	$b_4 = 17,403$	86,36		
5	$a_4 = 21,579$	95,75		
6	$b_6 = 37,559$	131,7		
7	$a_6 = 37,709$	132,0		
8 (9)	$b_8, a_8 = 64,884$	193,2		191
10 (11)	$b_{10}, a_{10} = 100,56$	273,46		272

^{PQ} Energias obtidas através da aproximação do pêndulo quântico.

^{OH} Energias obtidas através da aproximação do Oscilador Harmônico.

^R Energias obtidas através da aproximação de um rotor livre.

2.2.1.2 K_2PtCl_6

Nesse caso, a rotação interna possui uma barreira extremamente alta e pode apresentar consequências importantes no estudo espectroscópico da ressonância de quadrupolo nuclear (NQR, do inglês *Nuclear Quadrupole Resonance*) dependente da temperatura. Trata-se de uma técnica na qual a interação do momento quadrupolo nuclear com a variação de um campo elétrico circundante ao núcleo é utilizada para comprovar ambientes moleculares[33].

Essa molécula deve ser considerada como uma rede na qual o complexo de platina $PtCl_6^{2-}$ é envolto por 4 íons K^{2+} em uma célula unitária cúbica. Em virtude dessa configuração é de se esperar que movimentos semelhantes à rotação interna sejam extremamente restritos em razão do caráter rígido da estrutura sólida. Tal fato pode ser constatado através de cálculos de mecânica molecular[34] e combinação de cálculos e dados NQR[35] que mostraram frequências vibracionais iguais a 63 cm^{-1} e 58 cm^{-1} , respectivamente. Com isso, é possível utilizar a aproximação harmônica (e suas frequências vibracionais) para estimar a barreira da rotação interna, através da expressão

$$V_0 = \frac{I\omega_0^2}{16}. \quad (2.83)$$

Dessa forma, o potencial adimensional⁹ equivale a $U_0 = 253.820$ (enquanto esse mesmo valor para o etano gira em torno de 40) e o potencial da Equação de Schrödinger adimensional passa a ser

$$U_0 = 253.820[1 - \cos 4\theta] \quad (2.84)$$

em virtude dos 4 íons K^{2+} em torno do complexo de platina.

A partir disso, os valores característicos da Equação de Mathieu para o complexo K_2PtCl_6 são obtidos através da mudança de variável $4\theta = 2z$ e com isso

$$q = \frac{U_0}{8} \quad (2.85)$$

$$a = \frac{1}{4}(\varepsilon - U_0) \quad (2.86)$$

A Tabela 2.2 mostra que nos níveis abaixo do topo da barreira de potencial o modelo do Oscilador Harmônico superestima os níveis energéticos em relação ao modelo do pêndulo quântico. No entanto, quando os níveis se aproximam do limite da barreira de potencial é observada uma certa proximidade entre os valores obtidos a partir dos dois modelos. Já nos limites superiores, quando os autovalores já são suficiente maiores que a barreira de potencial, aqueles nos quais a rotação já pode ser caracterizada como

⁹O momento de inércia reduzido para a rotação do complexo em torno dos íons foi $I = 1,28 \times 10^{-44}\text{ kg.m}^2$.

Tabela 2.2: Níveis adimensionais para o K_2PtCl_6 quando o potencial $U_0 = 253.820$ para a aproximação do pêndulo quântico e comparados com os modelos do Oscilador Harmônico e o rotor livre. Para o rotor livre foram considerados apenas os estados ímpares.

Estado, $m(m+1)$	Pêndulo Quântico		Oscilador Harmônico	Rotor-livre
	$\{a_i, b_i\}$	$\varepsilon^{QP} = 4a_i + U_0$	$\varepsilon^{OH} = 4\sqrt{\frac{U_0}{2}}$	$\varepsilon^R = \frac{16m^2}{4} + U_0$
1	$a_0 = -58.613$	1.368	1.373	
2	$b_2 = -57.927$	4.112	4.120	
3	$a_2 = -57.242$	6.850	6.865	
4	$b_4 = -56.559$	9.586	9.611	
	Próximo ao topo da barreira de potencial, $\varepsilon = 2U_0$			
218	$b_{218} = 58.734$	470.754	597.255	
219	$a_{218} = 58.889$	471.375	600.001	
	Bem acima do topo da barreira de potencial, $\varepsilon \gg 2U_0$			
996 (997)	$b_{996}, a_{996} = 992.454$	4.205.636		4.203.884
996 (997)	$b_{996}, a_{996} = 992.454$	4.205.636		4.219.836

^{PQ} Energias obtidas através da aproximação do pêndulo quântico.

^{OH} Energias obtidas através da aproximação do Oscilador Harmônico.

^R Energias obtidas através da aproximação de um rotor livre.

livre, há também certa proximidade entre os autoestados utilizados em ambos os modelos (pêndulo quântico e rotor livre).

2.2.1.3 Conclusões

Os exemplos mostrados acima, retirados da Referência [31] mostram que a aproximação do pêndulo quântico através de Equações de Mathieu apresenta resultados coerentes com os modelos presentes na literatura nos limites adequados de cada um dos métodos. Isso permite que estratégias baseadas nesse modelo sejam elaboradas para resolver problemas que envolvam o cálculo de autovalores de rotações internas, dentre os quais o de atual interesse: a análise conformacional de moléculas.

Esse assunto será tratado no próximo capítulo bem como a estratégia utilizada para o cálculo de populações conformacionais, a qual é baseada no modelo do pêndulo quântico para a obtenção de propriedades termodinâmicas referentes à rotação interna.

Análise Conformacional dos Etanos Substituídos

3.1 Introdução

Algumas moléculas são capazes de apresentar diferentes arranjos espaciais oriundos de rotações internas que não sejam superponíveis entre si. Cada um desses arranjos espaciais é conhecido como um confômero ou uma conformação. Este conceito foi introduzido por Barton [36] onde o alvo de sua discussão girava em torno da estabilidade e reatividade de cada um desses confômeros.

A análise conformacional consiste na determinação e quantificação dos confômeros possíveis de uma determinada molécula, o que pode ser feito através da constante de equilíbrio do processo de interconversão entre confômeros distintos. Tomando como exemplo o processo conformacional no qual uma molécula A vai de um estado conformacional inicial a um estado conformacional final, conforme a equação



a constante de equilíbrio para esse processo é dada por

$$k = \frac{[A_{final}]}{[A_{inicial}]} \quad (3.2)$$

ou ainda

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta G_{conformacional}}{RT}\right). \quad (3.3)$$

onde R corresponde à constante universal dos gases e T diz respeito à temperatura, em Kelvin, e $\Delta G_{conformacional}$ corresponde à variação da Energia Livre de Gibbs no processo conformacional.

Combinando as Equações 3.2 e 3.3 é possível escrever que

$$\frac{[A_{final}]}{[A_{inicial}]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{conformacional}}{RT}\right). \quad (3.4)$$

Em um sistema no qual existam apenas essas duas conformações temos que

$$[A_{inicial}] + [A_{final}] = 100\% \quad (3.5)$$

ou, normalizando as concentrações

$$[\tilde{A}_{inicial}] + [\tilde{A}_{final}] = 1. \quad (3.6)$$

Substituindo a Equação 3.4 em 3.5 podemos escrever a concentração final como função da concentração inicial, na seguinte forma

$$[A_{final}] = [A_{inicial}] \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_{conformacional}}{RT}\right) \right] \quad (3.7)$$

e então quantificar o conformero inicial da seguinte forma

$$[A_{inicial}] = \frac{100\%}{\left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_{conformacional}}{RT}\right) \right]}. \quad (3.8)$$

Dessa forma, a energia livre de Gibbs é essencial para a análise conformacional uma vez que conhecida essa energia é possível quantificar as conformações envolvidas em processo dessa natureza. Essa energia é dada por

$$\Delta G_{conformacional} = \Delta E_{elec-nuc,conformacional} + \Delta G_{conformacional}^T \quad (3.9)$$

onde $\Delta E_{elec-nuc,conformacional}$ corresponde à diferença nos valores da energia eletrônica-nuclear, obtidas através da Equação de Schrödinger, para os dois conformeros. O segundo termo do lado direito, que corresponde à correção térmica na energia livre de Gibbs, pode ser escrito como

$$\Delta G_{conformacional}^T = \Delta U_{conformacional} - T\Delta S_{conformacional}. \quad (3.10)$$

onde $\Delta U_{conformacional}$ corresponde à variação da Energia Interna para o processo conformacional e $T\Delta S_{conformacional}$ corresponde à variação do termo entrópico para a interconversão entre as conformações. Esses termos carregam as contribuições dos movimentos de translação, rotação, vibração e etc.

Com isso é possível escrever tais termos como contribuições individuais de cada um dos movimentos citados, considerando que tais movimentos sejam independentes, na

forma

$$\Delta U_{conformacional} = \Delta U_{trans,conformacional} + \Delta U_{rot,conformacional} + \Delta U_{vib,conformacional} + \Delta U_{elec-nuc,conformacional} + \dots \quad (3.11)$$

$$\Delta S_{conformacional} = \Delta S_{trans,conformacional} + \Delta S_{rot,conformacional} + \Delta S_{vib,conformacional} + \Delta S_{elec-nuc,conformacional} + \dots \quad (3.12)$$

Neste estudo, serão também incluídas as quantidades $\Delta U_{int.rot.,conformacional}$ e $\Delta S_{int.rot.,conformacional}$. É importante discutir as variações de cada um dos termos citados acima, uma vez que nem todas elas são significantes em um processo conformacional. Isso ocorre pois conformações diferentes apresentam o mesmo padrão translacional e eletrônico, o que nos leva ao fato de que

$$\begin{aligned} \Delta U_{trans,conformacional} &= \Delta U_{elec-nuc,conformacional} = 0 \\ \Delta S_{trans,conformacional} &= \Delta S_{elec-nuc,conformacional} = 0, \end{aligned} \quad (3.13)$$

o que permite a Equação 3.11 seja simplificada. Com a inclusão dos termos referentes à rotação interna, os quais são responsáveis pelo processo conformacional, a Equação 3.11 pode ser escrita como

$$\Delta U_{conformacional} = \Delta U_{rot,conformacional} + \Delta U_{vib,conformacional} + \Delta U_{rot.int,conformacional} \quad (3.14)$$

$$\Delta S_{conformacional} = \Delta S_{rot,conformacional} + \Delta S_{vib,conformacional} + \Delta S_{int.rot.,conformacional} \quad (3.15)$$

Além disso, substituindo a Equação 3.10 em 3.9 podemos escrever a variação da energia livre de Gibbs para o processo conformacional como

$$\Delta G_{conformacional} = \Delta H_{conformacional} - T\Delta S_{conformacional} \quad (3.16)$$

onde $\Delta H_{conformacional}$ corresponde à variação da entalpia para o processo conformacional, conforme conhecido na termodinâmica clássica.

Para o cálculo do termo $\Delta G_{conformacional}^T$ são utilizadas as equações da termodinâ-

mica estatística onde [37]

$$S = R \left(\ln Q + \frac{QS}{Q} - \ln \sigma \right) \quad (3.17)$$

$$U = RT \frac{QS}{Q} \quad (3.18)$$

$$Q = \sum_{i=0}^N \exp \left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right) \quad (3.19)$$

$$\sigma = \text{número de simetria} \quad (3.20)$$

$$QS = \sum_{i=0}^N \left[\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right] \exp \left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right). \quad (3.21)$$

3.2 Metodologia

Quando o potencial para uma rotação interna possui barreiras de diferentes magnitudes não é possível utilizar apenas uma função do tipo seno ou co-seno para escrever esse potencial. Isso faz com que as Equações de Mathieu (ver Capítulo 2, Seção 2.2) assumam uma forma mais geral e passem a ser denominadas como Equações de Hill¹. Essas equações devem ser resolvidas através de procedimentos numéricos.

Neste trabalho, o procedimento escolhido para a solução dessas equações consiste em escrever o Hamiltoniano do sistema como uma matriz quadrada de ordem N e obter então os autovalores dessa matriz. Esses autovalores correspondem aos autovalores da Equação de Schrödinger para a rotação interna.

A Equação de Schrödinger para um sistema cujo potencial seja periódico em 2π pode ser escrita como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2I_{red}} \frac{d^2}{d\varphi^2} + Q(\varphi) \right\} \psi_i(\varphi) = \epsilon_i \psi_i(\varphi). \quad (3.22)$$

onde φ corresponde ao ângulo diedro $\angle XCCX$, com $X = F, Cl$, como ilustra a Figura 3.1. I_{red} corresponde ao Momento de Inércia Reduzido e $Q(\varphi)$ corresponde ao potencial da rotação interna, periódico em 2π .

¹As Equações de Hill são um caso geral das Equações de Mathieu e consistem em casos nos quais a função periódica diferencia-se de $\cos(n\phi)$

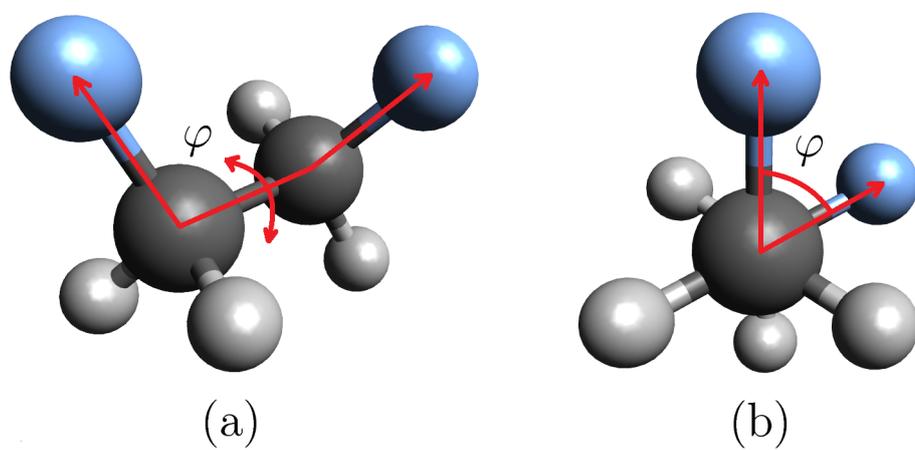


Figura 3.1: Representação esquemática do ângulo diedro $\angle XCCX$, com $X = F, Cl$, em duas perspectivas.

O método consiste em escrever a derivada da função de onda na seguinte forma [38]

$$\frac{d^2\psi(\varphi)}{d\varphi^2} \approx \frac{-\psi(\varphi - 2\delta) + 16\psi(\varphi - \delta) - 30\psi(\varphi) + 16\psi(\varphi + \delta) - \psi(\varphi + 2\delta)}{12\delta^2}. \quad (3.23)$$

e utilizar a periodicidade para a determinação dos pontos $\psi(0 - \delta)$, $\psi(0 - 2\delta)$, $\psi(2\pi + \delta)$ e $\psi(2\pi + 2\delta)$ através da seguinte propriedade

$$y(x - \delta) = y(x + \delta), \quad y(x - 2\delta) = y(x + 2\delta) \rightarrow x = 0 \quad (3.24)$$

$$y(x + \delta) = y(x - \delta), \quad y(x + 2\delta) = y(x - 2\delta) \rightarrow x = 2\pi \quad (3.25)$$

como ilustra a Figura 3.2.

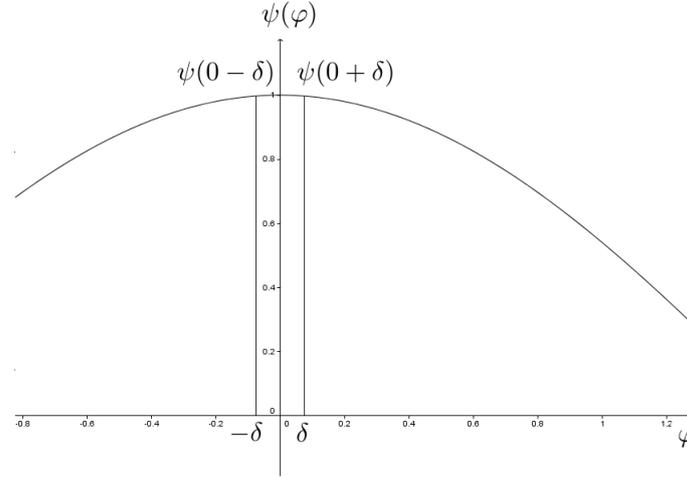


Figura 3.2: Representação esquemática dos pontos vizinhos a $\psi(0)$.

Dessa forma o o Hamiltoniano pode então ser escrito na forma matricial

$$\begin{pmatrix} \frac{30}{12} + \frac{2I_{red}}{\hbar^2}Q(0) & -2 \times \frac{16}{12} & 2 \times \frac{1}{12} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{16}{12} & \frac{30}{12} + \frac{2I_{red}}{\hbar^2}Q(\delta) & -\frac{16}{12} & 2 \times \frac{1}{12} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{1}{12} & -\frac{16}{12} & \frac{30}{12} + \frac{2I_{red}}{\hbar^2}Q(2\delta) & -\frac{16}{12} & \frac{1}{12} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{30}{12} + \frac{2I_{red}}{\hbar^2}Q(2\pi) \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Essa matriz contém na diagonal principal os termos centrais das derivadas, ou o ponto no qual as derivadas estão sendo calculadas, que apresentam-se na forma

$$\frac{30}{12} + \frac{2I_{red}}{\hbar^2}Q_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N, \quad (3.27)$$

os termos a direita correspondem os pontos futuros $k + 1$ e $k + 2$ e os pontos a esquerda correspondem aos termos passados $k - 1$ e $k - 2$. Quanto maior o número N , melhor será o resultado obtido em função de uma melhor aproximação na derivada, já que em sua definição o intervalo entre os pontos deve ser infinitamente pequeno.

As Superfícies de Energia Potencial (SEP) utilizadas neste trabalho² foram calculadas através de um cálculo *scan* no nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) através de variações de 2° no intervalo de 0 a 360° dos ângulos diedros referentes às rotações internas. Esses cálculos foram realizados no pacote computacional GAUSSIAN 03 [28].

Uma vez obtida a SEP, o procedimento numérico foi utilizado para a obtenção dos autovalores de energia da rotação interna. Esses autovalores foram então utilizados para o cálculo da função partição Q , Equação 3.19 e sua derivada, $\frac{d \ln Q}{dT}$, Equação 3.21. Determinadas essas quantidades, o cálculo da entropia relativa à rotação interna bem como a energia interna desse movimento foram obtidos através das Equações 3.17 e 3.18, respectivamente.

O procedimento descrito acima nos dá apenas as quantidades termodinâmicas relativas à rotação interna. Dessa forma, esses valores devem ser somados àqueles obtidos no pacote computacional GAUSSIAN 03 [28], no nível MP2/6-311++G(3df,3pd).

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Peróxido de Hidrogênio

O primeiro sistema escolhido para teste foi o peróxido de hidrogênio. Essa escolha se deu em razão da relativa simplicidade do sistema - em relação ao número de átomos - e a possibilidade de rotação do grupo -OH.

A Figura 3.4 mostra a SEP calculada para o H_2O_2 . É possível notar que existem duas conformações de energia equivalentes (mínimos) e um estado de transição entre essas conformações (conformero *anti*), além de uma barreira de alta energia nos extremos da SEP.

Para o momento de inércia reduzido do H_2O_2 foi utilizado o valor da conformação de menor energia calculado por Wong [39]. Conforme mostrado na Figura 3.3 - adaptada de [39] - é possível notar que há uma variação no momento de inércia reduzido para o peróxido de hidrogênio com a variação no ângulo $\angle HOOH$. No entanto, a variação entre os momentos de Eckart e Pitzer não é tão significativa de modo que para o cálculo das propriedades termodinâmicas dessa seção apenas as inércias de Eckart foram utilizadas.

Para avaliação da quantidade de passos necessários na resolução da Equação de

²As SEP correspondem ao potencial $Q(\varphi)$ uma vez que mostram como varia a energia eletrônica-nuclear do sistema com a variação do ângulo diedro φ .

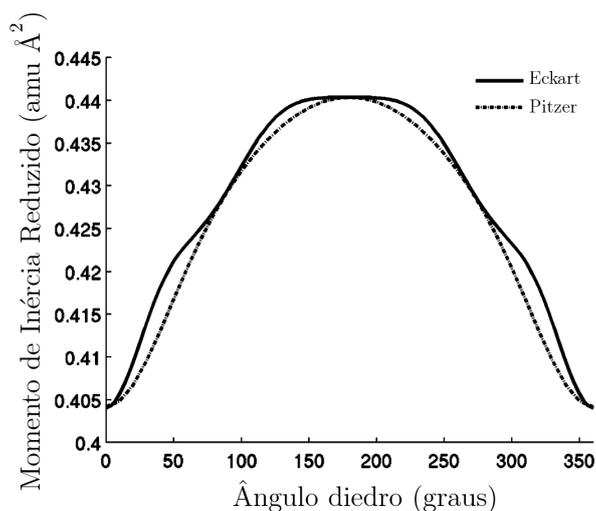


Figura 3.3: Momento de inércia reduzido do H_2O_2

onda foi realizado um teste para diferentes valores de N . Esse teste baseou-se na resolução da Equação de onda para diferentes valores de N e então calculava-se a entropia do sistema, com $\sigma = 2$. Estes valores estão relacionados na Tabela 3.1. É possível perceber que para $N = 1000$ a mudança observada em relação a $N = 100$ é apenas na quinta casa decimal, o que permite que o valor padrão de N seja igual a 1000.

A Tabela 3.2 mostra as contribuições individuais de cada movimento molecular

Tabela 3.1: Valores da contribuição entrópica devido a rotação interna, em $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ para o H_2O_2 em função de N a $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$.

N	S
10	1,28251
100	1,19609
1000	1,19603

para a entropia total do peróxido de hidrogênio. Embora a contribuição entrópica da rotação interna seja pequena quando comparada a translação ou rotação, essa é de extrema importância uma vez que seu peso é equivalente (em escala numérica) às contribuições vibracionais, o que mostra a importância dessa classe de movimentos no cálculo de propriedades termodinâmicas, os quais normalmente não são considerados. Isso ocorre pois com a rotação do grupo hidroxila há uma constante variação no centro de massa desse grupo, que por sua vez possui uma inércia reduzida que se opõe ao movimento. Tal fato requer uma quantidade energética comparável à quantidade requerida para a vibração. Além disso, a rotação interna ocorre na prática como uma vibração em torno de uma posição de equilíbrio uma vez que há a competição entre os fatores de inércia e os fatores

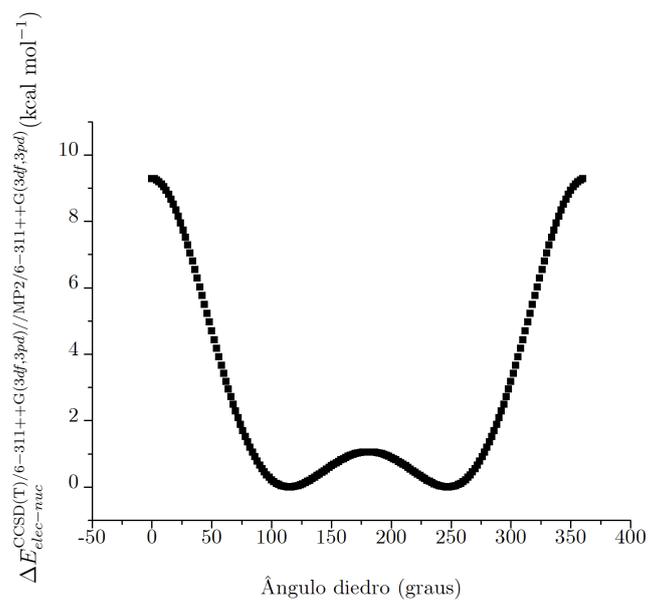


Figura 3.4: Superfície de energia potencial no nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) para o peróxido de hidrogênio.

eletrônicos do arranjo espacial.

Tabela 3.2: Contribuições entrópicas individuais e total, em cal mol⁻¹ K⁻¹, para o H₂O₂ a $T = 298,15$ K e $p = 1$ atm.

Contribuição	S
Translacional	36,50
Rotacional	16,62
Vibracional	1,68
Rotação Interna	1,42
Total	55,58
Experimental [40]	$55,76 \pm 0,12$

3.3.2 Etano

Embora a molécula de etano seja relativamente simples do ponto de vista eletrônico, a possibilidade de rotação interna em torno da ligação C–C torna esse sistema um interessante alvo de estudo desse movimento. A Figura 3.5 mostra a SEP para a molécula de etano. É possível percebermos que, quando comparado à rotação interna do peróxido de hidrogênio, a rotação do grupo CH_3 é bem menos impedida energeticamente - em torno de 3 kcal mol^{-1} enquanto para o peróxido a maior barreira de potencial chega a aproximadamente 10 kcal mol^{-1} .

Através do cálculo do momento de inércia de Pitzer, utilizando a subrotina de-

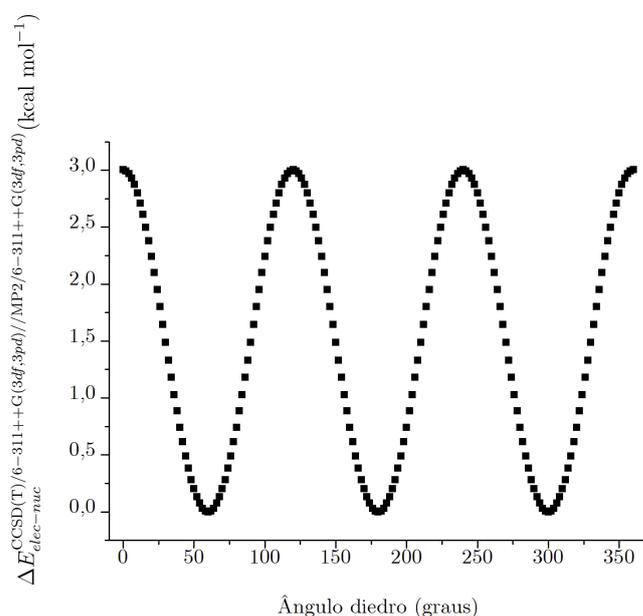


Figura 3.5: Superfície de energia potencial no nível $\text{CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd)}$ para o etano.

senvolvida por Slanina [16] foi observado que o momento de inércia reduzido do grupo CH_3 não varia em função do ângulo $\angle\text{HCCH}$. Isso ocorre pois para que o momento de inércia reduzido varie com a rotação interna a posição do centro de massa da parte que executa a rotação interna também deve variar. Dessa forma, em todos os pontos da SEP o momento reduzido de inércia do grupo CH_3 permanece constante.

A Tabela 3.3 mostra as contribuições entrópicas individuais para a molécula de etano, calculadas com $\sigma = 6$. É possível perceber que, uma vez que o momento de inércia reduzido é invariante com a rotação interna, a contribuição seja baixa uma vez que a barreira energética também é relativamente pequena.

A partir disso confirma-se então a importância do tratamento das rotações internas

Tabela 3.3: Contribuições entrópicas individuais e total, em $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, para o etano a $T = 298,15 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$.

Contribuição	S
Translacional	36,13
Rotacional	16,26
Vibracional	1,90
Rotação Interna	0,35
Total	54,64
Experimental [41]	$54,85 \pm 0,12$

em sistemas cuja barreira de potencial seja adequada para tal. Na próxima seção serão mostrados os resultados bem como algumas aproximações utilizadas para a quantificação das propriedades termodinâmicas conformacionais relativas à rotação interna nos etanos substituídos: 1,2-difluoretano e 1,2-dicloroetano.

3.3.3 1,2-Difluoretano

A Figura 3.6 mostra a superfície de energia potencial para o 1,2-difluoretano (1,2-DFE). É possível perceber que nesse caso, a conformação *anti* é menos estável que a conformação *gauche*. Essa fato é conhecido como *efeito gauche* e foi muito bem racionalizado por Goodman [42] através do modelo da hiperconjugação.

É possível perceber também que em razão da magnitude da barreira de potencial para o processo *anti* \rightarrow *gauche* - em torno de 2 kcal mol^{-1} - há a possibilidade de rotação interna.

Em casos nos quais o interesse principal consiste na análise populacional e quantificação de populações é necessário designar os autovalores característicos da rotação interna a cada um dos confôrmeros. A estratégia utilizada neste trabalho para essa quantificação consiste em modificar as SEPs de modo que a conformação em questão seja a mais estável. As Figuras 3.7 e 3.8 mostram as superfícies utilizadas para as conformações *anti* e *gauche*, respectivamente. Para o 1,2-DFE, como a primeira conformação é menos estável, sua curva foi modificada de modo a não permitir que autoestados da rotação interna oscilassem em energias menores que zero - ou em uma energia menor que a energia do confôrmero - como ilustra a Figura 3.7.

Este procedimento faz com que a SEP referente a conformação de maior energia apresente uma região na qual a energia é nula, representada por um corte da área de maior estabilidade, Figura 3.7. Esta é uma condição necessária para solução numérica do problema, pois caso contrário o sistema ainda poderá acessar valores energéticos mais estáveis que a conformação de interesse. Essa estratégia seria equivalente a impor ao sistema uma barreira física que impeça a mudança de conformação do estado de maior

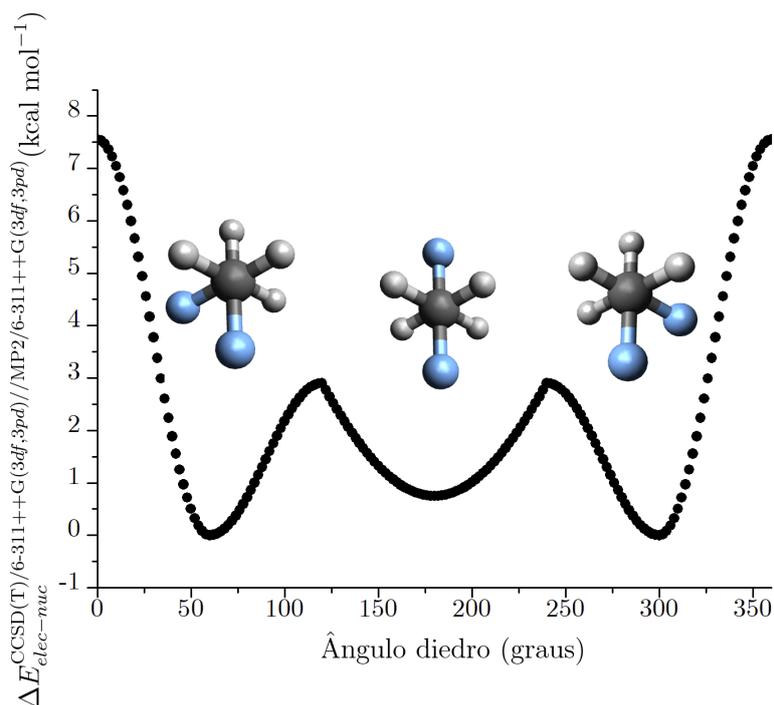


Figura 3.6: Energias relativas dos conformeros *anti* e *gauche* (representados através da projeção de Newman), em kcal mol⁻¹, para o 1,2-DFE no nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd).

energia para aquele de menor energia. Por outro lado, se apenas trasladarmos a SEP, de forma que toda ela esteja contida no primeiro quadrante, ainda sim será possível que o sistema acesse estados de menor energia que a conformação menos estável. Isso foge do interesse de determinar os autovalores do estado de maior energia.

No trabalho de Wong [39] foram calculados os momentos reduzidos de inércia para a rotação interna do grupo CFH₂. A Figura 3.9 - adaptada de [39] - mostra a variação desse momento com o ângulo $\angle FCCF$. É possível notar que existem discrepâncias nos valores do Momento de Inércia Reduzido para os conformeros *anti* e *gauche*, mostrados na Tabela 3.4 [39].

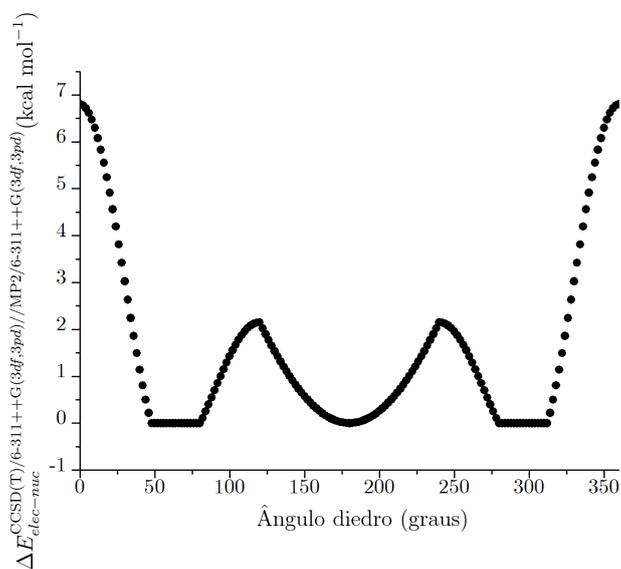


Figura 3.7: Energia relativa do conformero *anti* utilizada para o cálculo dos autovalores da rotação interna.

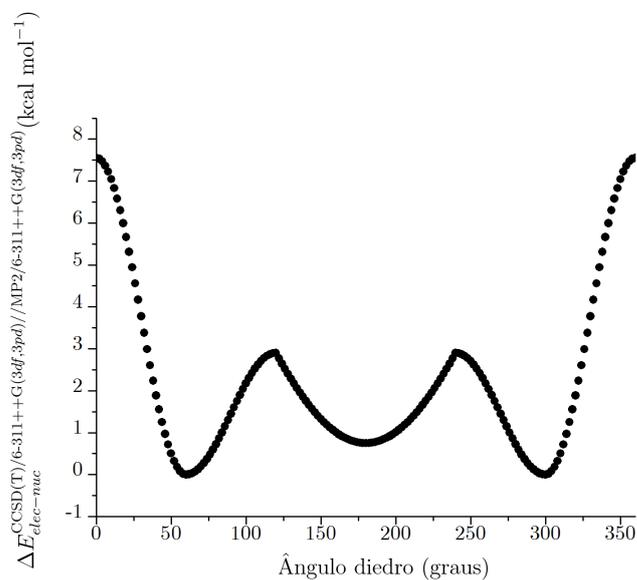


Figura 3.8: Energia relativa do conformero *gauche* utilizada para o cálculo dos autovalores da rotação interna.

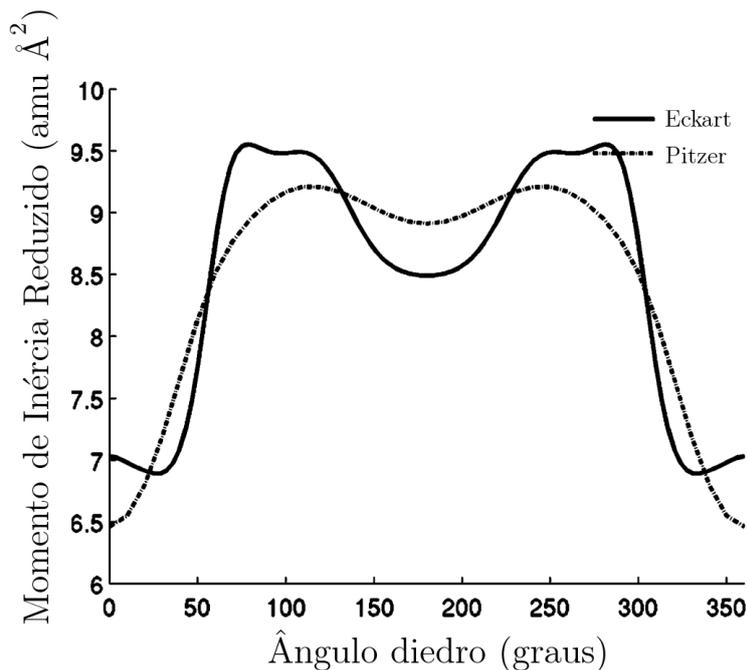


Figura 3.9: Momento de inércia reduzido, em $\text{amu } \text{Å}^2$, em função do ângulo $\angle\text{FCCF}$ para o 1,2-DFE.

Tabela 3.4: Momentos de Inércia Reduzidos para os confôrmeros *anti* e *gauche* do 1,2-DFE, em $\text{amu } \text{Å}^2$.

Confôrmero	I_{red}^{Eckart}	I_{red}^{Pitzer}
<i>anti</i>	8,490	8,910
<i>gauche</i>	9,390	8,749

A partir disso, os resultados calculados para a correção térmica, ΔU e $T\Delta S$, estão dispostos na Tabela 3.5. É possível perceber que a diferença nos Momentos Reduzidos de Inércia não altera de forma tão drástica o cálculo das propriedades termodinâmicas que dependem dele.

Tabela 3.5: Correção térmica, ΔU e $T\Delta S$, em kcal mol^{-1} , do processo conformacional *anti* \rightarrow *gauche* para o 1,2-DFE, utilizando os Momentos Reduzidos de Inércia de Eckart e Pitzer, a $T = 298,15 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$.

I_{red}	ΔU	$T\Delta S$
Eckart	-0,127	0,296
Pitzer	-0,161	0,298

A Tabela 3.6 mostra a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho utilizando as inércias reduzidas de Eckart com aqueles obtidos previamente por Franco [43]. É possível perceber que a variação da energia interna conformacional é extremamente dependente do método utilizado uma vez que o módulo dos valores de ΔU obtidos através do método proposto neste trabalho diferem daqueles obtidos previamente.

Tabela 3.6: Comparação entre os valores de ΔU e $T\Delta S$, em kcal mol⁻¹, para o processo *anti*→*gauche* do 1,2-DFE a $p = 1$ atm.

	ΔU^{OH}	ΔU^{Hind}	ΔU^c	$T\Delta S^{\text{OH}}$	$T\Delta S^{\text{Hind}}$	$T\Delta S^c$
$T = 298,15$ K	-0,15	-0,02	0,296	-0,17	-0,04	-0,127
$T = 365,15$ K	-0,16	-0,03	0,181	-0,20	-0,05	-0,306
$T = 392,15$ K	-0,16	-0,03	0,196	-0,22	-0,05	-0,317

^{OH} Aproximação Harmônica [43].

^{Hind} Aproximação de Schlegel [43].

^c Este trabalho.

A Figura 3.10 mostra a dependência térmica para a variação da entropia de rotação interna para o processo conformacional *anti*→*gauche*. Através dessa Figura podemos perceber que para altas temperaturas $\Delta S \rightarrow 0$, ou seja, a diferença entre as contribuições da rotação interna das entropias para os dois confôrmeros tende a zero. A Figura 3.11 mostra a variação da energia interna conformacional relativa a rotação interna como função da temperatura. Como no caso anterior, há uma tendência assintótica da variação, no entanto, esse valor ocorre para $\Delta U_{\text{conformacional}} \rightarrow 0,6$ kcal mol⁻¹. Tendo em vista que a diferença de energia eletrônica nuclear dos confôrmeros é de aproximadamente -0,75 kcal mol⁻¹, nos limites de alta temperatura é esperado que haja a coexistência dos dois confôrmeros com uma razão populacional $\frac{\eta_{\text{anti}}}{\eta_{\text{gauche}}} = 1$. Ambas as curvas foram ajustadas com apenas um parâmetro exponencial.

A partir do cálculo das correções térmicas e de posse das energias eletrônicas e nucleares de ambos os confôrmeros é possível então obter a variação da Energia Livre de Gibbs para o processo conformacional e, conseqüentemente, prever as populações conformacionais do sistema. A Tabela 3.7 mostra os valores da Energia de Gibbs para o processo *anti*→*gauche* bem como a previsão da população da conformação *anti* do 1,2-DFE.

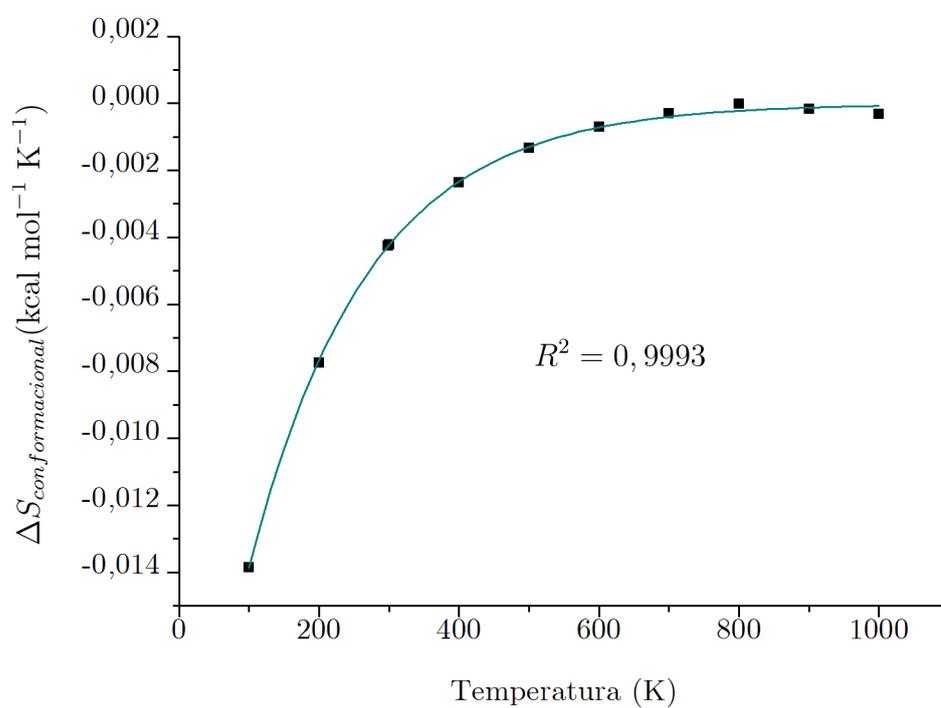


Figura 3.10: Variação da entropia conformacional de rotação interna, $\Delta S_{conformacional}$, do 1,2-DFE, em kcal mol⁻¹ K⁻¹, em função da temperatura em K.

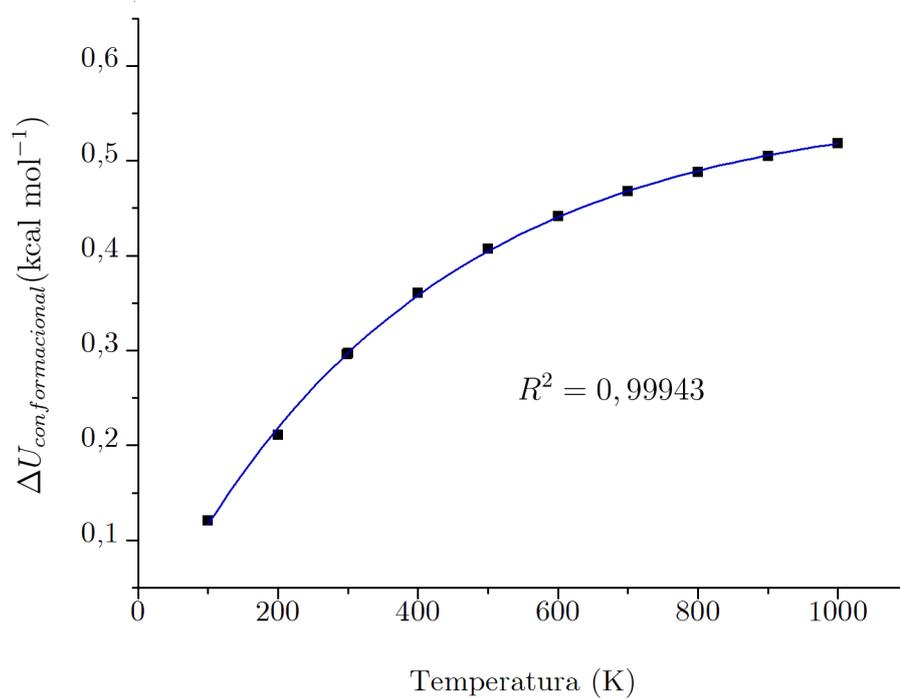


Figura 3.11: Variação da energia interna conformacional de energia interna, $\Delta U_{conformacional}$, do 1,2-DFE, em kcal mol⁻¹, em função da temperatura em K.

Tabela 3.7: Energia Livre de Gibbs para a conversão populacional *anti* → *gauche*, em kcal mol⁻¹, e população da conformação *anti*, em %, para o 1,2-DFE em função da Temperatura a $p = 1$ atm.

	ΔG^{OH}	Pop. <i>anti</i> (%)	ΔG^{Hind}	Pop. <i>anti</i> (%)	ΔG^c	Pop. <i>anti</i> (%)	Pop. <i>anti</i> ^{Expt} (%) [44]
$T = 298, 15$ K	-0,73	23	-0,70	23	-0,31	37	[37 ± 5]
$T = 365, 15$ K	-0,71	25	-0,68	26	-0,26	41	[41 ± 5]
$T = 392, 15$ K	-0,69	28	-0,66	29	-0,24	42	[44 ± 5]

^{OH} Aproximação Harmônica [43].

^{Hind} Aproximação de Schlegel [43].

^c Este trabalho.

A partir dessa Tabela (3.7) é possível notar uma significativa melhora nas populações do confômero *anti* para as temperaturas estudadas, o que não era observado nos métodos convencionais.

Com o intuito de constatar a real eficácia do método para separar os autovalores de confômeros distintos o próximo passo do trabalho consiste em expandir a metodologia a outro sistema físico que envolva o mesmo tipo de movimento. Um exemplo interessante consiste no mesmo utilizado na referência [43]: o 1,2-dicloroetano (1,2-DFE).

Na seção seguinte, de forma semelhante à realizada nessa seção, serão discutidos os aspectos da rotação interna do 1,2-DCE, discutido posteriormente tendo em vista que os resultados obtidos por Franco já foram bastantes satisfatórios. O que confere a essa seção um caráter de validação da estratégia de solução do problema.

3.3.4 1,2-Dicloroetano

A SEP para o 1,2-DCE é mostrada na Figura 3.12. Neste caso, o confômero *anti* apresenta maior estabilidade que a conformação *gauche* em aproximadamente 1,5 kcal mol⁻¹. Dessa forma, é esperado que o processo *anti*→*gauche* seja desfavorável do ponto de vista termodinâmico.

Os momentos de inércia reduzidos para os dois confômeros do 1,2-DCE estão mostrados na Tabela 3.8 enquanto a Figura 3.13 - adaptada - mostra a variação dessa quantidade em função do ângulo $\angle \text{ClCCl}$ [39].

Para o cálculo dos autovalores relativos à rotação interna foi utilizado o mesmo

Tabela 3.8: Momentos de Inércia Reduzidos para os confômeros *anti* e *gauche* do 1,2-DCE, em amu Å².

Confômero	I_{red}^{Eckart}	I_{red}^{Pitzer}
<i>anti</i>	15,76	16,37
<i>gauche</i>	15,15	17,84

procedimento descrito na seção anterior, no qual a energia do confômero de interesse é estabelecida como o referencial e nenhum valor de energia menor que este referencial é permitido. A Tabela 3.9 mostra os valores das correções térmicas, ΔU e $T\Delta S$, calculadas neste trabalho para o processo *anti*→*gauche*. Os resultados contidos nessa Tabela correspondem aos valores com a correção da rotação interna, obtidos através das inércias reduzidas de Eckart, comparados com aqueles obtidas na Referência [43].

Para o 1,2-DCE é possível notar que a introdução da correção para a rotação interna de Schelegel conduz a um aumento na variação da energia interna enquanto que a aproximação utilizada neste trabalho leva essa variação para o sentido oposto. Já em relação ao termo entrópico, tanto a aproximação de Schelegel quanto a proposta neste

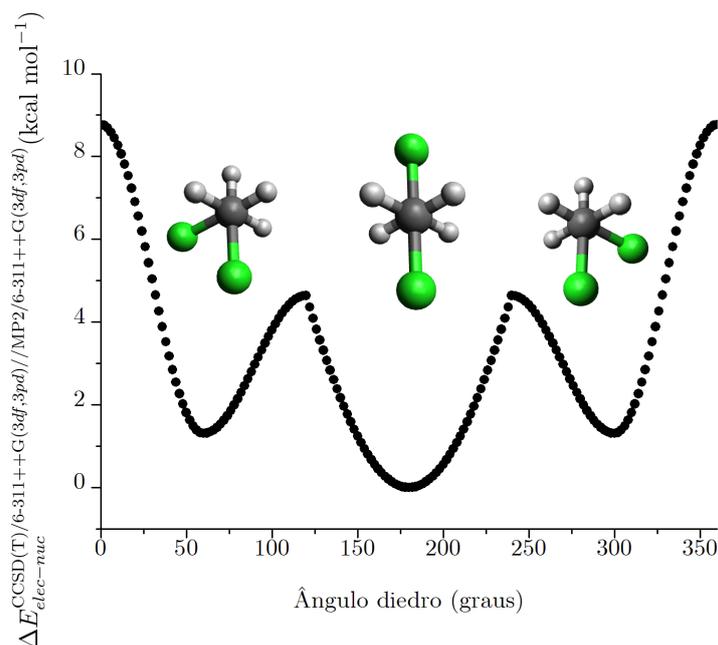


Figura 3.12: Energias relativas dos confôrmeros *anti* e *gauche* (representados através da projeção de Newman), em kcal mol^{-1} , para o 1,2-DCE no nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)/MP2/6-311++G(3df,3pd).

trabalho caminham no sentido do aumento de entropia, quando comparado aos valores obtidos apenas pela aproximação do Oscilador Harmônico.

A Figura 3.14 mostra como a entropia relacionada a rotação interna no processo conformacional *anti*→*gauche* varia com a temperatura. A Figura 3.15 mostra como a energia interna conformacional desse movimento varia em a temperatura. Conforme esperado, tendo em vista o caso passado, a entropia tende a zero no limite de altas temperaturas. No entanto não é possível observar nenhuma tendência para a energia interna uma vez que no limite de temperatura avaliado não há nenhum comportamento assintótico para a função $\Delta U_{\text{conformacional}}(T)$.

A Tabela 3.10 mostra os valores calculados para as Energias Livre de Gibbs do processo *anti*→*gauche* bem como as populações do confôrmero *anti* para diferentes temperaturas. É possível observar que para a temperatura ambiente tanto a aproximação de Schlegel quanto a metodologia aqui proposta reproduzem de forma satisfatória as quantidades populacionais do confôrmero *anti*, cuja faixa populacional está localizada entre 72 e 83% ($78 \pm 5\%$). Para as temperaturas reportadas por Kveseth [47] a aproximação de Schlegel não apresenta resultados tão satisfatórios como na temperatura ambiente. Por outro lado, os resultados obtidos neste trabalho são consistentes com os resultados experimentais; de forma análoga ao 1,2-DFE.

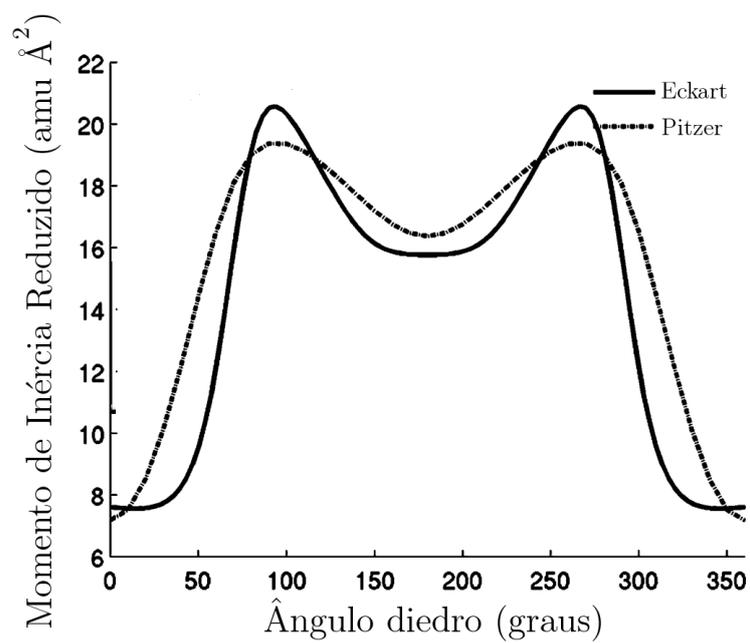


Figura 3.13: Variação do Momento de Inércia Reduzido, em amu \AA^2 , em função do ângulo $\angle \text{ClCCCl}$ do 1,2-DCE.

Tabela 3.9: Comparação entre os valores de ΔU e $T\Delta S$, em kcal mol⁻¹, para o processo *anti*→*gauche* do 1,2-DCE a $p = 1$ atm.

	ΔU^{OH}	ΔU^{Hind}	ΔU^c	$T\Delta S^{\text{OH}}$	$T\Delta S^{\text{Hind}}$	$T\Delta S^c$
$T = 298,15$ K	-0,12	-0,0096	-0,41	-0,11	0,40	0,23
$T = 313,15$ K	-0,12	-0,0096	-0,43	-0,11	0,42	0,23
$T = 413,15$ K	-0,12	-0,0096	-0,58	-0,16	0,55	0,15

^{OH} Aproximação Harmônica [43].

^{Hind} Aproximação de Schlegel [43].

^c Este trabalho.

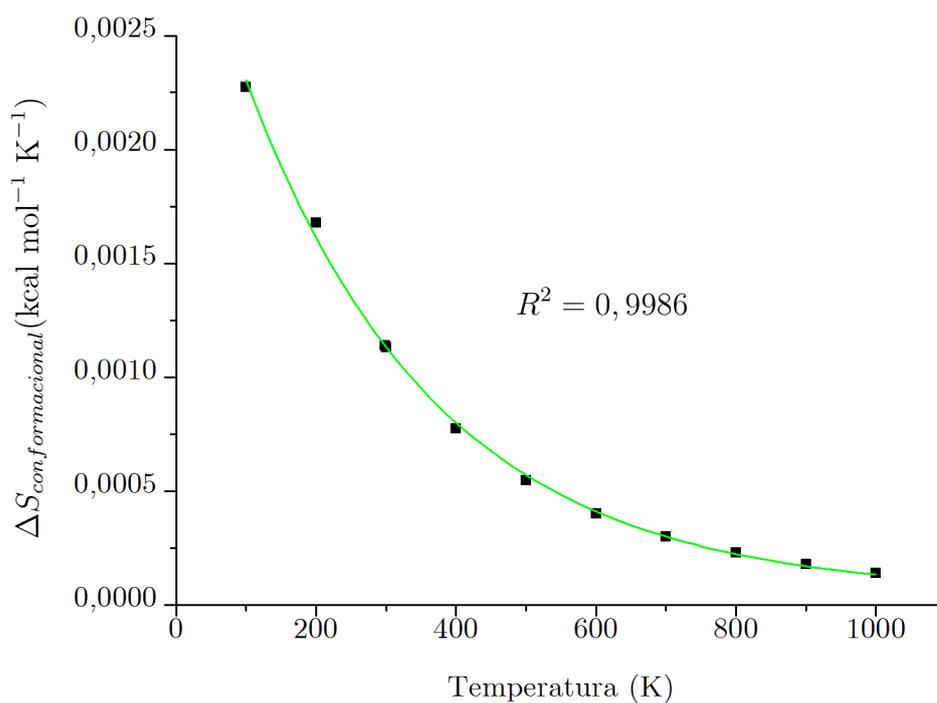


Figura 3.14: Variação da entropia conformacional da rotação interna, $\Delta S_{conformacional}$, do 1,2-DCE, em kcal mol⁻¹ K⁻¹, em função da temperatura em K.

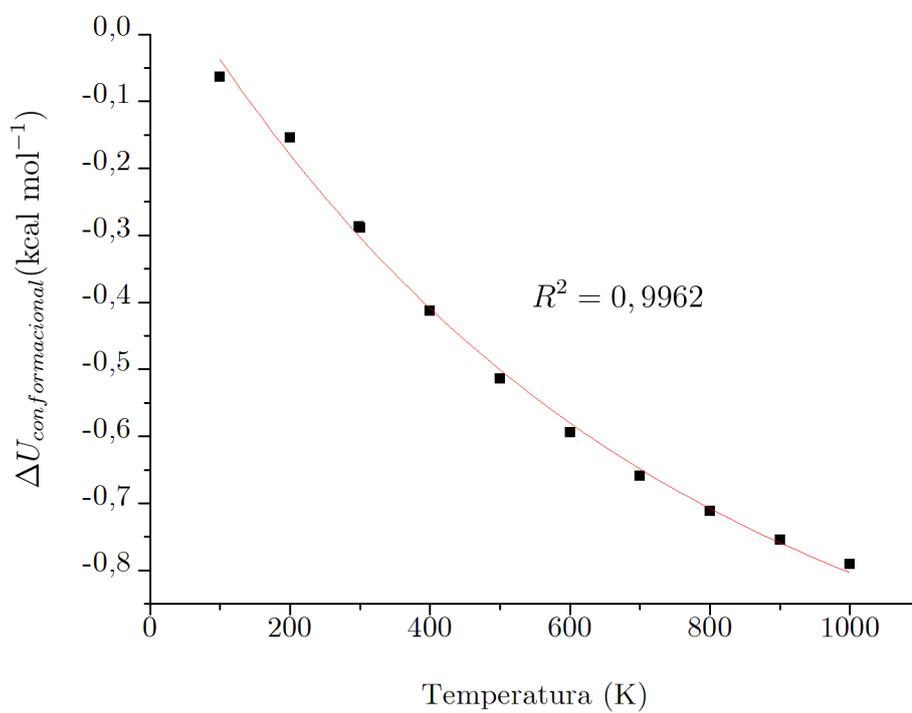


Figura 3.15: Variação da energia interna conformacional, $\Delta U_{conformacional}$, do 1,2-DCE, em kcal mol⁻¹, em função da temperatura em K.

Tabela 3.10: Energia Livre de Gibbs para a conversão populacional $anti \rightarrow gauche$, em kcal mol⁻¹, e população da conformação $anti$, em %, para o 1,2-DCE em função da Temperatura a $p = 1$ atm.

	ΔG^{OH}	Pop. $anti$ (%)	ΔG^{Hind}	Pop. $anti$ (%)	ΔG^c	Pop. $anti$ (%)	Pop. $anti^{Expt}$ (%)
$T = 298, 15$ K	1,300	90	0,901	82	0,66	75	[78 ± 5] [45, 46]
$T = 313, 15$ K	1,300	89	0,880	81	0,64	74	[77 ± 1, 7] [47]
$T = 413, 15$ K	1,341	84	0,780	72	0,61	68	[67, 5 ± 2, 2] [47]

^{OH} Aproximação Harmônica [43].

^{Hind} Aproximação de Schlegel [43].

^c Este trabalho.

3.4 Conclusões

A metodologia proposta para o cálculo das correções térmicas e a estratégia utilizada para a separação e atribuição dos autovalores da Equação de Schrödinger aos diferentes confôrmeros do 1,2-DFE e 1,2-DCE mostrou-se bastante satisfatória.

Embora o principal resultado obtido tenha sido na previsão da população experimental do confôrmero *anti* para o 1,2-DFE, cujo resultado esperado não era alcançado; a previsão em bom acordo com o experimento da população da conformação *anti* do 1,2-DCE para diferentes temperaturas também deve ser destacada, uma vez que essas não apresentavam bom acordo com o experimento.

Considerações Finais

4.1 Conclusões Gerais

Embora este trabalho possua um caráter acadêmico, atribuído automaticamente tanto por sua natureza matemática e física quanto pela forma que foi apresentado, mostrou-se uma grande aplicação na química: o estudo de processos conformacionais: processos esses que são possíveis apenas pelo fato das rotações internas existirem.

A estratégia proposta neste trabalho mostrou-se satisfatória para o cálculo das correções térmicas devido a rotação interna. Uma das principais qualidades da metodologia proposta consiste no baixo custo computacional para o cálculo das correções térmicas, uma vez que são necessários apenas a SEP e o momento de inércia reduzido para o cálculo das propriedades termodinâmicas.

Outra vantagem consiste na possibilidade de obter as quantidades termodinâmicas relativas à rotação interna baseando-se em cálculos de alto nível de teoria, nos quais um cálculo de frequência utilizando a correção para esse tipo de movimento seria impraticável do ponto de vista computacional. Neste trabalho, as superfícies de energia utilizadas foram calculadas no nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd) a partir de geometrias otimizadas no nível MP2/6-311++G(3df,3pd). Com os recursos atuais cálculos de frequência utilizando a keyword `Hind` seriam extremamente demorados, o que não tornaria possível a conclusão deste projeto, por exemplo.

Outra vantagem dessa metodologia consiste na generalidade do programa escrito. Para a obtenção das propriedades termodinâmicas basta alimentar o programa com a superfícies de energia e os momentos de inércia reduzidos característicos do sistema de interesse.

Para o cálculo das propriedades conformacionais dos etanos substituídos a estratégia utilizada para o cálculo das propriedades individuais de cada confômero mostrou-se satisfatória uma vez que os resultados obtidos foram consistentes com os resultados experimentais e apresentaram comportamento esperado com o aumento da temperatura.

De forma geral, os resultados obtidos neste trabalho mostram a importância da rotação interna no cálculo da entropia de um sistema ou no processo conformacional uma vez que os valores calculados sem a correção apresentam desvios significativos dos valores experimentais. Além disso, estes resultados são importantes para o grupo de pesquisa LQC-MM, uma vez que vários esforços têm sido feitos há anos no intuito de se compreender de forma mais ampla os modos de baixa frequência.

4.2 Perspectivas

A realização deste trabalho nos dá suporte para o cálculo das correções térmicas da rotação interna em outros sistemas interessantes, tais como: estados de transição e moléculas de interesse biológico (bem como o estudo de processos biológicos) que possuam a rotação interna como fator determinante.

O tratamento da rotação interna nesses sistemas pode aproximar resultados obtidos através de cálculos *ab initio* a resultados experimentais da Energia Livre de Gibbs de ativação em reações químicas e propriedades termodinâmicas em geral. Tais focos têm sido cada vez mais crescentes como alvo de estudos computacionais e experimentais.

Produção Científica durante o período: Agosto/2011 - Fevereiro/2013

A.1 Participação em eventos científicos

- A VSCF Conformational Analysis of Substituted-ethanes
Mateus Fernandes Venâncio, Josefredo R. Pliego Jr., Wagner B. De Almeida
XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Ouro Preto, MG, 20-23
Novembro de 2011, Pôster P360.
- Determination of Conformational Population of Cycloalkanes using Ab initio Cor-
related Methods
Mauro L. Franco, Hélio F. Dos Santos, Mateus F. Venâncio, Dalva E.C. Ferreira,
Willian R. Rocha, Wagner B. De Almeida
XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Ouro Preto, MG, 20-23
Novembro de 2011, Pôster P420.
- Internal Rotation in the Prediction of 1,2-difluorethane and 1,2-dichloroethane
Conformers Population
Mateus Fernandes Venâncio, Wagner Batista de Almeida
XXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina (Quitel), Natal, RN,
02-07 Dezembro de 2012. Pôster 66AR

A.2 Artigos Científicos

A.2.1 Artigos publicados

- Prediction of Conformational Population of Large Cycloalkanes using Ab Initio Correlated Methods: Cycloundecane, Cyclododecane And Cyclotridecane
Hélio F. Dos Santos, Mauro L. Franco, Mateus F. Venâncio, Dalva E. C. Ferreira, Willian R. Rocha, and Wagner B. De Almeida
International Journal of Quantum Chemistry, **112**, 19 (2012) 3188-3197. DOI: 10.1002/qua.24119

A.2.2 Artigos a serem publicados em 2013

- On the Theoretical Evaluation of Thermodynamic Properties for Cyclodextrin Inclusion Complexes: Sertraline... β -cyclodextrin Supramolecular Complex
Hélio F. Dos Santos, Juliana F. Lopes, Frederico B. De Sousa, Joel J. Passos, Rubén D. Sinisterra, Mateus F. Venâncio, Wagner B. De Almeida
Journal of the American Chemical Society (2013) Letter do JACS.
- Understanding the Internal Rotation Effect on the Calculation of Conformational Population for Substitued Alkanes using the Quantum Pendulum Model.
Mateus Fernandes Venâncio, Wagner Batista De Almeida
Journal of Chemical Theory and Computation (2013)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Quade, C.R.; *Internal Rotation in Completely Asymmetric Molecules. II. Interactions between Vibration and Internal Rotation*, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2512 (1966);
- [2] Wilson, E.B.; *The Present Status of the Statistical Method of Calculating Thermodynamic Functions.*, *Chem. Rev.*, **27** 17 (1940);
- [3] Eidinoff, M.L.; Aston, J.G.; *The Rotational Entropy of Nonrigid Polyatomic Molecules*, *J. Chem. Phys.*, **3**, 379 (1935).
- [4] Kassel, L.S.; *The Limiting High Temperature Rotational Partition Function of Nonrigid Molecules I. General Theory. II. CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CH(CH₃)₃, C(CH₃)₄ and CH₃(CH₂)₂CH₃. III. Benzene and Its Eleven Methyl Derivatives*, *J. Chem. Phys.*, **4**, 276 (1936);
- [5] Kassel, L.S.; *The Limiting High Temperature Rotational Partition Function of Nonrigid Molecules IV. Ethylene, Propylene, 1-Butene, Cis and Trans 2-Butene, Isobutene, Trimethylethylene, Tetramethylethylene and Butadiene V. Equilibrium Constants for Reactions of Paraffins, Olefins and Hydrogen*, *J. Chem. Phys.*, **4**, 435 (1936);
- [6] Kassel, L.S.; *The Limiting High Temperature Rotational Partition Function of Nonrigid Molecules VI. The Methanol Equilibrium*, *J. Chem. Phys.*, **4**, 493 (1936);
- [7] Pitzer, K.S.; *Thermodynamic Functions for Molecules Having Restricted Internal Rotations*, *J. Chem. Phys.*, **5**, 469 (1937);
- [8] Wong, B.M.; *Quantum Chemistry for Spectroscopy - A Tale of Three Spins (S = 0, 1/2, and 1)*, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, **2007**
- [9] Tew, D.P.; Handy, N.C.; Carter, S.; Irle, S.; Bowman, J.; *The internal coordinate path Hamiltonian; application to methanol and malonaldehyde*, *Mol. Phys.*, **101**, 3513 (2003);

- [10] Lovelock, D.; Rund, H.; *Tensors, Differential Forms, and Variational Principles*, p. 113, Courier Dover Publications, **1989**;
- [11] Wilson, E.B., Jr.; Decius, J.C.; Cross, P.C.; *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications: New York, **1955**;
- [12] Lin, C.C.; Swalen, J.D.; *Internal Rotation and Microwave Spectroscopy*, *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 841 (1959);
- [13] Rabinowitz, P.; *Numerical Methods for Nonlinear Algebraic Equations*, Gordon and Breach Science Publishers: New York, **1970**;
- [14] <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/14240-eckart-inertias>
- [15] <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/16116-pitzer-inertias>
- [16] Slanina, Z.; *A procedure for the evaluation of the reduced moment of inertia for internal rotation*, *Computers Chem.*, **13**, 361 (1989);
- [17] Atkins, P.W.; *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd ed., Oxford University Press: Oxford, **1997**;
- [18] Levine, I.R.; *Quantum Chemistry*, 4th ed., Prentice Hall: New Jersey, **1991**;
- [19] Quantum Mechanics Cohen-Tannoudji, C.; Diu B., Laloe F.; *Quantum Mechanics*, John Wiley Sons, **1992**;
- [20] Mc Quarrie, D.A.; *Statistical Thermodynamics*; University Science Books: Mill Valley, **1973**;
- [21] Dirac, P.A.M.; *The Principles of Quantum Mechanics*, First edition. Oxford, Clarendon Press, **1930** ;
- [22] Pitzer, K.S.; Gwinn, W.D.; *Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation I. Rigid Frame with Attached Tops*, *J. Chem. Phys.*, **10**, 428 (1942);
- [23] Ayala, P.Y.; Schlegel, H.B.; *Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis.*, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2314:2321 (1998);
- [24] Li, J.C.M.; Pitzer, K.S.; *Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. IV. Extended Tables for Molecules with Small Moments of Inertia* , *J. Phys. Chem.*, **60**, 466 (1956);
- [25] McClurg, M.B.; Flagan, R.C.; Goddard III, W.A.; *The hindered rotor density-of-states interpolation function*, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6675 (1997);

- [26] Aguilera-Navarro, M.C.K.; Aguilera-Navarro, V.C.; Ferreira, R.C.; Teramon, N.; *Os Aproximantes de Padé, Matemática Universitária*, **26**, 49 (1999);
- [27] Truhlar, D.G.; *A simple approximation for the vibrational partition function of a hindered internal rotation, J. Comput. Chem.*, **12**, 266 (1991);
- [28] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, J. MoC.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A., GAUSSIAN 03, Revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **2003**;
- [29] Ellingson, B.A.; Lynch, V.A.; Mielke, S.L.; Truhlar, D.G.; *Statistical thermodynamics of bond torsional modes: Tests of separable, almost-separable, and improved Pitzer-Gwinn approximations, J. Chem. Phys.*, **125**, 084305 (2006);
- [30] Condon E., *The physical pendulum in quantum mechanics, Phys. Rev.*, **31**, 891:894 (1928);
- [31] Baker, G.L.; Blackburn, J.A.; Smith, H.J.T.; *Quantum Pendulum: Small and Large, Am. J. Phys*, **70**, 5 (2002);
- [32] McLachlan, N. W., *Theory and application of Mathieu Equations*, Oxford. Univ. Press, **1947**.
- [33] Das, T.P., Hahn, E.L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, Academic: New York, p. 40, **1958**;
- [34] Debeau M.; Poulet H.; *Analyse vibrationnelle de complexes hexa-a-logenes a letat cristallise, Spectrochim. Acta, Part A* **25**, 1553:1562 (1969);
- [35] Armstrong R.L.; Baker G.L.; Jeffrey K.R.; *Motional averaging of the electric field gradient at chlorine nuclear sites in K₂PtCl₆ and K₂PdCl₆ by the lattice vibrations, Phys. Rev. B* **1**, 2847:2851 (1970);

- [36] Barton, D.H.R., *The Conformation of the Steroid Nucleus*, *Experientia*, **6**, 316 (1950).
- [37] Lewis G.N.; Randall M.; *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, **1961**.
- [38] Abramowitz, M.; Stegun, I.A.; *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover, 9th printing, **1970**.
- [39] Wong, B.M.; Thom, R.L.; Field, R.W.; *Accurate Inertias for Large-Amplitude Motions: Improvements on Prevailing Approximations*, *J. Phys. A*, **110**, 7406:7413 (2006).
- [40] Giguère, P.A.; Liu I.D.; Dugdale J. S.; Morrison J.A.; *Hydrogen Peroxide: The low temperature Heat Capacity of the solid and the third Law Entropy*, *Canadian Journal of Chemistry*, **32**, 117 (1954).
- [41] Kemp, J. D.; Pitzer, K. S.; *The Entropy of Ethane and the Third Law of Thermodynamics. Hindered Rotation of Methyl Groups*, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 276 (1937).
- [42] Goodman, L.; Gu, H.; Pophristic, V.; *Gauche Effect in 1,2-Difluoroethane: Hyperconjugation, Bent Bonds, Steric Repulsion.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 1223 (2005).
- [43] Franco, M.L., Ferreira, D.E.C., Dos Santos, H.F., De Almeida, W.B.; *Ab Initio Highly Correlated Conformational Analysis of 1,2-Difluoroethane and 1,2-Dichloroethane*, *J. Chem. Theory Comput.*, **4**, 728-739 (2008).
- [44] Durig, J.R.; Liu, J.; Little, T.S.; Kalasinsky, V.F.; *Conformational analysis, barriers to internal rotation, vibrational assignment, and ab initio calculations of 1,2-difluoroethane*, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8224 (1992).
- [45] Ainsworth, J.; Karle, J.; *The Structure and Internal Motion of 1,2-Dichloroethane*, *J. Chem. Phys.*, **20**, 425 (1952).
- [46] Bernstein, H. J.; *Internal Rotation II: The Energy Difference between the Rotational Isomers of 1,2-Dichloroethane*, *J. Chem. Phys.*, **17**, 258 (1949).
- [47] Kveseth, K; *Conformational Analysis. 1. The Temperature Effect on the Structure and Composition of the Rotational Conformers of 1,2-Dichloroethane as Studied by Gas Electron Diffraction*, *Acta Chemica Scandinavica*, **28A**, 482 (1974).