

**Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco**



***Transferência de Carga na Formação de  
Ligações de Hidrogênio***

*Por*

***Antenor Jorge Parnaíba da Silva***

Tese Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química Fundamental, da Universidade Federal de Pernambuco, como Parte dos Requisitos à Obtenção do Título de Mestre em Química.

***Orientador: Alfredo Arnóbio de Souza da Gama***

***Co-Orientador: João Bosco Paraíso da Silva***

***Setembro de 2001***

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:



---

**Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama**  
Departamento de Química Fundamental - UFPE  
(Orientador)



---

**Profa. Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo**  
Departamento de Química - UFPB



---

**Prof. Mozart Neves Ramos**  
Departamento de Química Fundamental – UFPE

**Transferência de Carga na Formação de Ligações de Hidrogênio**

por

***Antenor Jorge Parnaíba da Silva***

Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química Fundamental  
Recife - PE - Brasil  
24 de Setembro de 2001

*À Minha Família*

## *Agradecimentos*

Ao Prof. Arnóbio da Gama, pela orientação, amizade, confiança e compreensão ao longo desses 6 anos (2 anos de mestrado e 4 anos de graduação!).

Ao Prof. João Bosco, pelo incentivo à realização deste estudo, pelas sugestões valiosas, por sua amizade e confiança.

Aos membros da Banca Examinadora, Prof. Mozart Neves Ramos e Prof<sup>a</sup>. Regiane Ugulino de Araújo, pela paciência e colaboração à confecção final desta dissertação.

Aos meus pais e aos meus irmãos Bruno e Mônica, por tudo!

Aos meus amigos de longas datas, Wallace, Paulo, Mozart, Darcilene e Alex, que sempre me estenderam as mãos e mentes nos momentos mais difíceis de minha vida.

À Jacira, pela compreensão e por acreditar em mim em todos os momentos.

Aos Professores do DQF, que direta e indiretamente participaram de minha formação.

Aos amigos conquistados no convívio do DQF, que não citarei ninguém para não cometer injustiças, caso esqueça alguém da minha lista enorme de amigos.

## ÍNDICE

Lista de Tabelas	iv
Lista de Figuras	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Breve Histórico da Teoria de Transferência de Elétrons</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Fator Eletrônico, Interações Efetivas e o Formalismo das Funções de Green</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1. O Fator Eletrônico e a Transferência de Elétrons Através das Ligações</b>	<b>5</b>
<b>1.2.2. A Interação Efetiva e os Complexos de Hidrogênio</b>	<b>6</b>
<b>1.2.3. O Formalismo das Funções de Green e o Cálculo do Elemento de Matriz de Tunelamento Eletrônico (<math>V_{DA}</math>)</b>	<b>7</b>
<b>1.3. Tensores Polares Atômicos (TPA)</b>	<b>10</b>
<b>1.3.1. Modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap (CCFO) e Modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap Modificado (CCFOM)</b>	<b>12</b>
<b>1.4 Modelagem de Cargas Atômicas</b>	<b>13</b>
<b>1.5. Erro de Superposição do Conjunto de Base (BSSE)</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Motivações</b>	<b>18</b>
<b>3. METODOLOGIA</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Complexos Estudados</b>	<b>20</b>
<b>3.2. Procedimento Computacional</b>	<b>22</b>

3.2.1. Cálculos de Geometria de Equilíbrio, Estimativa do Erro de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) e Estabilidade Energética dos Complexos	22
3.2.2. Otimizações de Geometria dos Complexos Variando as Distâncias Intermoleculares entre os Monômeros	22
3.2.3. Cálculos de Transferência de Carga	23
3.2.4. Estimativa da Eficiência de Propagação de Transferência de Carga Entre os Monômeros dos Complexos	25
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>31</b>
4.1. Complexos de Hidrogênio na Geometria de Equilíbrio	31
4.1.1. Energia das Ligações de Hidrogênio e Erro de Superposição do Conjunto de Base.	31
4.1.2. Energias e Distâncias Intermoleculares nos Complexos de Ligações de Hidrogênio	36
4.1.3. Energias de Formação, Estimativa de Carga Transferida e Análise de Eficiência da Contribuição Eletrônica na Propagação de Transferência de Carga nos Complexos de Hidrogênio.	39
4.2. Análise do Comportamento da Formação dos Complexos de Hidrogênio Variando a Distância Intermolecular	47
4.2.1. O Erro da Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nos Cálculos de Energia dos Complexos Variando a Distância Intermolecular	47
4.2.2. Níveis de Correlação entre as Estimativas de $\Delta q^{\text{corr}}$ e $G_{\text{DA}}$ na Formação dos Complexos de Hidrogênio.	49
4.2.3. Análise do Comportamento das Estimativas de Cargas Transferidas Calculadas Através das Análises: Populacional de Mülliken, NBO, CHELPG e TPAG, Variando a Distância Intermolecular	52
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>62</b>
5.1. Conclusões	62
5.2. Perspectivas	66
<b>6. REFERÊNCIAS</b>	<b>67</b>
<b>7. APÊNDICES</b>	<b>70</b>

<b>Apêndice A:</b> Algoritmo para Cálculo de Elementos de Matriz das Funções de Green	<b>71</b>
<b>Apêndice B:</b> Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) Associados às Energias de Ligação de Hidrogênio	<b>75</b>
<b>Apêndice C:</b> Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular	<b>78</b>
<b>Apêndice D:</b> Estimativas de Cargas Transferidas e de $G_{DA}$ para os Complexos 1, 2, 9 e 10	<b>86</b>
<b>Apêndice E:</b> Estimativas de Carga Transferida ( $\Delta q^{corr}$ ) e de $G_{DA}$ para os Complexos 3, 4, 5, 6, 7 e 8	<b>92</b>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Distâncias Intermoleculares Fora da Geometria de Equilíbrio</i>	<b>23</b>
<i>Tabela 2: Energias de Ligações de Hidrogênio</i>	<b>32</b>
<i>Tabela 3: BSSE das Energias de Ligações de Hidrogênio</i>	<b>32</b>
<i>Tabela 4: Erro Relativo (%) Associado ao Valor do BSSE das Energias de Ligação de Hidrogênio</i>	<b>33</b>
<i>Tabela 5: Energias de Ligação de Hidrogênio Corrigidas</i>	<b>33</b>
<i>Tabela 6: Distâncias Intermoleculares (<math>r</math>) dos Complexos de Hidrogênio na Geometria de Equilíbrio</i>	<b>37</b>
<i>Tabela 7: Estimativas de Carga Corrigida Transferida (<math>Dq^{corr}</math>) entre os Monômeros dos Complexos de Hidrogênio na Geometria de Equilíbrio</i>	<b>39</b>
<i>Tabela 8: Estimativas de Eficiência da Contribuição Eletrônica na Transferência de Carga (<math>G_{DA}</math>) dos Complexos de Hidrogênio na Geometria de Equilíbrio</i>	<b>40</b>
<i>Tabela 9: Taxas de Decaimento Exponencial Calculadas para Valores de <math>Dq^{corr}</math> e <math>G_{DA}</math> Variando a Distância Intermolecular (<math>r</math>) dos Complexos</i>	<b>51</b>
<i>Tabela 10: : Coeficientes de Correlação entre as Estimativas de <math>Dq^{corr}</math> e <math>G_{DA}</math> Variando a Distância Intermolecular (<math>r</math>) dos Complexos</i>	<b>52</b>
<i>Tabela 11: Taxas de Decaimento Exponencial de <math>Dq</math> e <math>G_{DA}</math> Aumentando a Distância Intermolecular dos Complexos de Hidrogênio</i>	



1, 2, 9 e 10	54
<i>Tabela 12: Coeficientes de Correlação para as Estimativas de <math>Dq</math> em Função de <math>G_{DA}</math>, Variando a Distância Intermolecular dos Complexos de Hidrogênio</i>	59
<i>Tabela 13: Coeficientes de Correlação para as Estimativas de <math>Dq</math> em Função de <math>Dq^{corr}</math>, Variando a Distância Intermolecular dos Complexos de Hidrogênio</i>	60
<i>Tabela 14: : Coeficientes de Regressão Quadrática para <math>Dq^{NBO}</math> em Função de <math>G_{DA}</math> Variando a Distância Intermolecular dos Complexos de Hidrogênio</i>	61

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Complexos de Hidrogênio	21
<b>Figura 2:</b> Densidade de Carga do Monômero CNH	26
<b>Figura 3:</b> Localização dos Sítios Orbitais Doador/Receptor de Elétrons no Complexo 1	26
<b>Figura 4:</b> Gráfico do Comportamento de $G_{DA}(E)$ Variando a Energia do Sistema ( $E$ ) para o Complexo 1 em Nível HF/4-31G(d,p)	28
<b>Figura 5:</b> Pólos de $G_{DA}$ Referentes aos Estados HOMO e LUMO do Complexo 1 em Nível HF/4-31G(d,p)	29
<b>Figura 6:</b> Gráfico do Comportamento dos Valores de BSSE Variando a Completitude do Conjunto de Base para os Complexos 1, 3, 5 e 9 (decaimento exponencial– Grupo 1)	34
<b>Figura 7:</b> Gráfico do Comportamento dos Valores de BSSE Variando a Completitude do Conjunto de Base para os Complexos 2, 4, 6, 8 e 10 (decaimento não-exponencial – Grupo 2)	34
<b>Figura 8:</b> Gráficos (1-4) da Distribuição dos Valores dos Comprimentos de Ligação de Hidrogênio em Função de $DE'$ dos Complexos	38
<b>Figura 9:</b> Gráficos (5-8) da Distribuição dos Valores das Estimativas $Dq^{corr}$ em Função de $DE$ dos Complexos	44
<b>Figura 10:</b> Gráficos (9-12) da Distribuição dos Valores das Estimativas $G_{DA}$ em Função de $DE'$ dos Complexos	45

<b>Figura 11:</b> Gráficos (13-16) da Distribuição dos Valores das Estimativas de $Dq^{corr}$ em Função de $G_{DA}$ dos Complexos	<b>46</b>
<b>Figura 12:</b> Gráficos (17-20) do Comportamento dos Valores dos Erros Relativos de $DE_i$ Variando a Distância Intermolecular dos Complexos 1, 9, 2 e 10	<b>48</b>
<b>Figura 13:</b> Gráfico do Decaimento Exponencial de Primeira Ordem dos Valores de $Dq^{corr}$ Calculados no Nível HF/cc-pVTZ em Função da Variação da Distância Intermolecular do Complexo 1	<b>49</b>
<b>Figura 14:</b> Gráfico do Decaimento Exponencial de Primeira Ordem dos Valores de $G_{DA}$ Calculados no Nível HF/cc-pVTZ em Função da Variação da Distância Intermolecular do Complexo 1	<b>50</b>
<b>Figura 15:</b> Gráfico do Comportamento dos Valores das Estimativas de Cargas Transferidas ( $Dq$ ), Obtidas Através do Formalismo dos TPAG's.	<b>53</b>
<b>Figura 16:</b> Gráficos (24-27) das Curvas de Decaimento de $Dq$ e $G_{DA}$ , Variando a Distância Intermolecular do Complexo 1	<b>55</b>
<b>Figura 17:</b> Gráficos (28-31) das Curvas de Decaimento de $Dq$ e $G_{DA}$ , Variando a Distância Intermolecular do Complexo 2	<b>56</b>
<b>Figura 18:</b> Gráficos (32-35) das Curvas de Decaimento de $Dq$ e $G_{DA}$ , Variando a Distância Intermolecular do Complexo 9	<b>57</b>
<b>Figura 19:</b> Gráficos (32-35) das Curvas de Decaimento de $Dq$ e $G_{DA}$ , Variando a Distância Intermolecular do Complexo 10	<b>58</b>
<b>Figura 20:</b> Gráfico do Comportamento de $Dq^{NBO}$ em Função $G_{DA}$ , Variando a Distância Intermolecular do Complexo NCH...NCH	<b>61</b>

**Resumo**

Este trabalho apresenta uma metodologia para investigar o fenômeno da transferência de carga na formação de ligação de hidrogênio entre moléculas orgânicas lineares,  $C_nNH$  e  $NC_nH$ , com  $n = 1$  ou  $3$ .

Esta metodologia foi desenvolvida visando estabelecer correlações entre a magnitude de carga transferida, baseada nos Tensores Polares Atômicos (TPA), e as estimativas da eficiência de transferência de carga, fundamentadas no formalismo das funções de Green.

Essencialmente, a metodologia consiste de duas partes, sendo a primeira destinada à avaliação das correlações entre os dois formalismos, variando os níveis dos cálculos empregados, *Hartree-Fock* (HF) e *Möller-Plesset de 2ª ordem* (MP2) e, a segunda parte, destina-se a avaliar a formação de ligação de hidrogênio variando a distância intermolecular entre os monômeros dos complexos.

## Abstract

This work presents a methodology to investigate the charge transfer phenomena in formation of hydrogen bonds between linear organics molecules,  $C_nNH$  e  $NC_nH$ , with  $n = 1$  or  $3$ .

This methodology was developed objectifying to correlate charge transfer magnitude established on *Atomic Polar Tensors Theory* (APT) and charge transfer efficiency estimative established on *Green's Functions Formalism*.

Essentially the methodology consists of two parts, being the first destined to the evaluation of correlations among the two formalisms being varied the levels of employed calculations, *Hartree-Fock* (HF) and *Second-Order Möller-Plesset* (MP2), and the second part was destined to evaluate the formation of hydrogen bond by changing the intermolecular distances between the monomers of the complexes.

## 1. INTRODUÇÃO

Os valores experimentais das energias de ligações de hidrogênio em complexos moleculares de sistemas biológicos apresentam-se dentro de um intervalo entre 12 e 35 kJ/mol<sup>[1]</sup>. Esses valores se comparados com os valores experimentais das energias de ligações químicas covalentes ou iônicas, nota-se o quão fraca é uma ligação de hidrogênio. No entanto, se compararmos com as interações de *van de Waals*, que apresentam valores energéticos em torno de 4 kJ/mol, entre um par de átomos, observa-se que as ligações de hidrogênio são relativamente fortes.

Do ponto de vista bioquímico, as características de uma ligação de hidrogênio intermediam tanto características de ligações covalentes, responsável pelas propriedades químicas das substâncias, quanto, características de ligações fracas, que conferem geralmente às substâncias os seus estados físicos. Inúmeros são os exemplos da importância de ligações de hidrogênio em sistemas biológicos, mas indubitavelmente a estrutura química das duas fitas do DNA na conformação *a-hélice*, em parte conferida pelas ligações de hidrogênio entre as bases constituintes das fitas, é um dos principais exemplos das ligações de hidrogênio com respeito as propriedades químicas e físicas conferidas às substâncias biológicas.

Apesar de ser bem estabelecido esse caráter intermediário, tanto no aspecto energético quanto estrutural, conferido pelas ligações de hidrogênio a sistemas bioquímicos e orgânicos, a descrição teórica desse tipo de ligação é um tanto controverso com respeito ao tipo de modelagem adequado para melhor descrevê-la.

Baseado em trabalhos anteriores<sup>[2]</sup>, é apresentado neste estudo, um procedimento que visa investigar de forma inédita, dois métodos teóricos aparentemente distintos, quais sejam, os elementos de matriz das funções de Green e a transferência de carga obtida a partir do formalismo dos tensores polares atômicos (*TPA*), na formação de ligações de hidrogênio. Em particular, é analisado o comportamento de transferência de carga entre monômeros de sistemas lineares, tanto na geometria de equilíbrio, quanto variando a distância intermolecular entre os monômeros, sem a pretensão de descrever a dinâmica da formação de ligações de hidrogênio.

Para realizar estimativas do grau de transferência de carga em processos de formação de ligações de hidrogênio, foram utilizadas técnicas de congelamento parcial de distâncias interatômicas, com otimizações do restante da geometria, em cálculos ao

nível *Hartree-Fock*. Este procedimento permitiu modelar, de forma aproximada, o processo de formação de ligações de hidrogênio, através de variações intermitentes dos valores das distâncias intermoleculares entre os monômeros dos complexos estudados.

Por fim, foram realizados estudos variando o conjunto de funções de base e nível de cálculo para todos os complexos avaliados com finalidade de estabelecer criteriosamente o efeito do erro de superposição de base (*BSSE*) nos cálculos da energia de formação das ligações de hidrogênio.

### 1.1 Breve Histórico da Teoria de Transferência de Elétrons.

Desde o início da década de 1960, quando R. A. Marcus descreveu um modelo clássico para transferência de elétrons intermolecular entre pequenas moléculas em solução<sup>[3]</sup>, a teoria de transferência eletrônica desenvolveu-se significativamente a ponto de descrever processos complexos, como a dinâmica de transferência de elétrons na fotossíntese bacterial<sup>[4]</sup>.

O desenvolvimento da teoria deve-se particularmente às contribuições de Marcus, McConnell<sup>[5]</sup> e Hush<sup>[6]</sup> na década de 1960, Davydov<sup>[7]</sup> e Petrov<sup>[8]</sup> na década de 1970, entre outros, como mais recentemente, Hopfield<sup>[9]</sup> e Jortner<sup>[4(a)]</sup> que deduziram, respectivamente, as expressões semiclássica e quântica da constante de velocidade de transferência de elétrons.

A relevância da contribuição de McConnell deve-se principalmente à demonstração da dependência exponencial do decaimento da eficiência de transferência eletrônica com a distância, no estudo de armadilhamento de elétrons, utilizando mecanismos de “*superexchange*”, em compostos aromáticos. Por outro lado, Davydov e Petrov, estudando processos de transferência de elétrons em sistemas biológicos propuseram a importância da teoria de bandas eletrônicas em proteínas, caracterizando o processo como transferência eletrônica a grandes distâncias.

Ambos, Hopfield e Jortner deduziram a constante de velocidade de transferência de elétrons motivados pelos estudos experimentais de Taube e colaboradores<sup>[10]</sup>, e pela introdução do conceito de tunelamento eletrônico em sistemas biológicos, proposta nos trabalhos de Chance e De Vault<sup>[11]</sup>, na década de 1960.

As deduções de Jortner e Hopfield expressam a constante de velocidade de transferência de elétrons como o produto de um termo de acoplamento eletrônico e um

fator nuclear de Franck-Condon, que permitem estudar separadamente as contribuições eletrônicas e nucleares nos processos de tunelamento eletrônico a grandes distâncias.

A formulação mecânico-quântica da constante de velocidade de reação de transferência de elétron para um sistema intramolecular é descrita em termos da regra de ouro de Fermi:

$$k_{av} = \frac{2p}{\hbar} \sum_w |V_{av,bw}|^2 \mathbf{d}(E_{bw} - E_{av}) \quad (1)$$

onde:

$$V_{av,bw} \quad (2)$$

representa o acoplamento residual de troca entre os estados vibrônicos  $|av\rangle$  e  $|bw\rangle$ ;

$$\mathbf{d}(E_{bw} - E_{av}) \quad (3)$$

garante a conservação de energia do sistema reacional;

$$|av\rangle \equiv \mathbf{y}_a(\vec{q}, \vec{r}) \mathbf{c}_{av}(\vec{q}) \text{ e } |bw\rangle \equiv \mathbf{y}_b(\vec{q}, \vec{r}) \mathbf{c}_{bw}(\vec{q}) \quad (4)$$

são estados vibrônicos acoplados localizados, respectivamente, no doador e no receptor de elétrons;

$\mathbf{y}_a$  e  $\mathbf{y}_b$  representam as funções de onda eletrônicas;

$\chi_{av}$  e  $\chi_{bw}$  correspondem às funções de onda nucleares;

sendo  $\vec{q}$  e  $\vec{r}$ , as coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente.

O acoplamento residual de troca ( $V_{av,bw}$ ) para sistemas de dois centros é caracterizado por um elemento de matriz da forma:

$$V_{av,bw} = \int d\vec{r} \int d\vec{q} \mathbf{y}_a(\vec{r}, \vec{q}) \mathbf{c}_{av}(\vec{q}) \hat{V} \mathbf{y}_b(\vec{r}, \vec{q}) \mathbf{c}_{bw}(\vec{q}) \quad (5)$$

sendo,  $V_{ab} = \int \mathbf{y}_a(\vec{r}, \vec{q}) \hat{V} \mathbf{y}_b(\vec{r}, \vec{q}) d\vec{r}$

que pode ser reescrito como:

$$V_{av,bw} = \int d\vec{q} \mathbf{c}_{av}(\vec{q}) \hat{V}_{ab}(\vec{q}) \mathbf{c}_{bw}(\vec{q}) \quad (6)$$

Estes elementos de matriz acoplam cada nível vibrônico  $|av\rangle$ , com energia  $E_{av}$ , com o conjunto completo de níveis vibrônicos  $\{|bw\rangle\}$ , com energias  $\{E_{bw}\}$ , quase degenerados com o nível vibrônico  $|av\rangle$ .



Para processos não-adiabáticos, admite-se que as diferentes contribuições do acoplamento  $V_{ab}(\vec{q})$  variam desprezivelmente com  $\vec{q}$  na região de transição  $q \rightarrow q'$ , onde  $q \sim q'$ , com  $\mathbf{c}_{av}$  e  $\mathbf{c}_{bw}$  apresentando valores significativos de recobrimento em  $V_{av,bw}$ . Este procedimento permite a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer para as funções de onda eletrônicas  $\mathbf{y}_a$  e  $\mathbf{y}_b$ , de modo que estas funções dependam apenas parametricamente das coordenadas nucleares, e conseqüentemente, o desacoplamento entre as funções de onda nucleares e eletrônicas.

Admitindo acoplamento eletrônico fraco entre os níveis vibrônicos durante o processo de transferência, pode-se então aplicar a aproximação de fatoração de Frank-Condon ao elemento de matriz dado pela expressão 5, obtendo:

$$V_{av,bw} = V_{ab} \langle \mathbf{c}_{av} | \mathbf{c}_{bw} \rangle \quad (7)$$

onde:

$$V_{ab} \equiv \int \mathbf{y}_a \hat{V} \mathbf{y}_b d\vec{r} \quad (8)$$

é o acoplamento entre os estados eletrônicos, e

$$\langle \mathbf{c}_{av} | \mathbf{c}_{bw} \rangle = \int d\vec{q} \mathbf{c}_{av}(\vec{q}) \mathbf{c}_{bw}(\vec{q}) \quad (9)$$

representa o recobrimento vibracional nuclear de Franck-Condon.

Portanto, aplicando-se a equação 7 na equação 1, obtém-se:

$$k_{av} = \frac{2p}{\hbar} |V_{ab}|^2 \sum_w |\langle \mathbf{c}_{bw} | \mathbf{c}_{av} \rangle|^2 \mathbf{d}(E_{bw} - E_{av}) \quad (10)$$

onde, observa-se o desacoplamento entre o fator eletrônico ( $|V_{ab}|^2$ ) e o fator vibracional nuclear ou fator de Frank-Condon descrito pela expressão:

$$(F.C.) = \sum_w |\langle \mathbf{c}_{bw} | \mathbf{c}_{av} \rangle|^2 \mathbf{d}(E_{bw} - E_{av}) \quad (11)$$

Esta formulação da regra de ouro de Fermi para constante de velocidade de transferência eletrônica (equação 10) é válida apenas para sistemas em que o acoplamento residual de troca ( $V_{av,bw}$ ) é suficientemente fraco, de modo a possibilitar o uso de métodos perturbativos, caracterizando processos não-adiabáticos. Deve-se ressaltar que para acoplamentos fortes o sistema tende ao regime adiabático e,

conseqüentemente, a velocidade de transferência torna-se independente da interação  $(V_{ab}(\vec{q}))^{[12]}$ .

Contribuições à teoria de transporte eletrônico mostram que o fator eletrônico,  $|V_{ab}|$ , decai exponencialmente com o aumento da separação entre doador e receptor<sup>[13]</sup>, e depende também da orientação relativa entre estes grupos<sup>[14]</sup>.

### 1.2. Fator Eletrônico, Interações Efetivas e o Formalismo das Funções de Green.

#### 1.2.1. O Fator Eletrônico e a Transferência de Elétrons Através das Ligações.

Em um simpósio sobre tunelamento em sistemas biológicos, realizado em 1977, na Escola de Medicina da Pensilvânia<sup>[15]</sup>, houve uma grande discussão sobre a questão levantada por Taube e Meyers, da transferência de elétrons ocorrer ou não através das ligações.

Essa discussão ainda é um tanto polêmica, apesar de diversos modelos teóricos e evidências experimentais<sup>[16]</sup>, permitirem a constatação da importância de interações através das ligações, em transferência de elétrons em sistemas do tipo *doador-ponte-receptor*, destacando-se a constatação realizada por McConnell ainda na década 1960.

Em 1985, admitindo a transferência através das ligações, da Gama<sup>[17]</sup> desenvolveu um método de cálculo para elementos de matriz  $(V_{ab})$ , através de uma estratégia de dizimações de orbitais em sistemas moleculares, fundamentada no formalismo das funções de Green.

Beratan, Onuchic e Hopfield<sup>[18]</sup>, em 1987, propuseram, com base em evidências experimentais<sup>[19, 13(d)]</sup>, um modelo baseado em tunelamento eletrônico através das ligações em proteínas. Neste trabalho, os autores introduziram o conceito de “pathways”, consistente com o fato de o transporte eletrônico ocorrer através de ligações covalentes e também através de contatos não-covalentes tais como ligações de hidrogênio, interações de van der Waals ou pontes de dissulfetos. Admitindo o modelo de transporte eletrônico através das ligações, a presença destes contatos não-covalentes nas proteínas torna-se importante, pois, possibilita o encurtamento do caminho de propagação entre os sítios doador e receptor de elétrons.

A partir deste modelo, ficou evidenciado que a presença de interações não-covalentes apresentam uma razoável atenuação no decaimento da função de onda de

transferência eletrônica, mostrando-se a importância do modelo de transferência eletrônica através das ligações.

Com a introdução das probabilidades de todos os caminhos possíveis por ligações covalentes ou por contatos não-covalentes (interações espaciais), pode-se apresentar uma expressão bastante simples para o elemento da matriz de tunelamento eletrônico da constante de velocidade:

$$V_{DA} = \left(\frac{v_D v_A}{E}\right) \prod_{i=1}^{N_B} e_c(i) \prod_{j=1}^{N_S} e_{nc}(j) \prod_{k=1}^{N_H} e_{bH}(k) \quad (12)$$

onde,  $v_D$  e  $v_A$  representam, respectivamente, as interações diretas dos orbitais do doador e do receptor com seus vizinhos imediatos no caminho escolhido. O produtório sobre  $i$  até  $N_B$  representa a propagação da interação eletrônica via ligações covalentes e, o produtório sobre  $j$  até  $N_S$  representa a propagação da interação eletrônica via interações por contatos não-covalentes ou espaciais. O produtório sobre  $k$  até  $N_H$  representa a propagação eletrônica da interação via ligações de hidrogênio.

A associação do modelo de “pathways”, descrito acima, com o método de dizimação de orbitais baseado no formalismo das funções de Green, desenvolvido por da Gama, tem sido considerado na literatura como uma poderosa ferramenta para sistemas moleculares grandes, tais como proteínas<sup>[20]</sup>.

### 1.2.2. A Interação Efetiva e os Complexos de Hidrogênio.

Assumindo que a transferência de carga na formação de ligações de hidrogênio ocorre dentro do limite não-adiabático, o tratamento dado neste estudo à formação destas estruturas supramoleculares foi fundamentado em um modelo de interação eletrônica através das ligações do tipo:



onde: D = sítio doador

P = ponte ou propagador de transferência

A = sítio receptor

k = constante de velocidade de reação

Portanto, a constante de velocidade pode ser calculada como uma probabilidade de transição entre dois estados, na forma da regra de ouro de Fermi [3, 4, 9] semelhante à expressão 10 descrita na seção anterior:

$$k = \frac{2p}{\hbar} |V_{DA}|^2 (F.C.) \quad (14)$$

onde:

$V_{DA}$  = elemento de interação eletrônica efetiva entre doador e receptor, ou elemento de matriz de tunelamento eletrônico.

(F.C.) = fator de Franck-Condon (relacionado com o movimento vibracional dos núcleos acoplado ao movimento eletrônico).

Apesar do sistema expresso pela equação 13 ser de natureza intramolecular, a aproximação adotada no estudo de dímeros que formam ligações de hidrogênio, consiste em tratar um dos monômeros desses dímeros como o sítio doador e o outro como o sítio receptor. A ponte, no caso específico, admitiu-se ser constituída pelos orbitais que formam a própria ligação de hidrogênio.

### **1.2.3. O Formalismo das Funções de Green e o Cálculo do Elemento de Matriz de Tunelamento Eletrônico ( $V_{DA}$ ).**

As funções de Green, do ponto de vista matemático, têm como característica fundamental a propriedade de serem funções resolventes para equações diferenciais de segunda ordem não-homogêneas expressas em termos das equações diferenciais homogêneas associadas.

Admitindo o sistema de equações diferenciais não-homogêneas:

$$\mathbf{A}\mathbf{X} - m\mathbf{X} = \mathbf{b} \quad (15)$$

ao invés de resolvê-lo pelo desenvolvimento de autovetores, o sistema de equações pode ser resolvido através do cálculo da matriz inversa, constituinte do sistema abaixo:

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A} - m\mathbf{I})^{-1} \mathbf{b} \quad (16)$$

onde:

- $\mathbf{X}$  é autofunção do sistema não-homogêneo;
- $\mathbf{A}$  é uma matriz hermitiana  $n \times n$ ;
- $m$  é um número real;
- $\mathbf{I}$  é uma matriz identidade;

- $\mathbf{b}$  é um vetor; e

$$(\mathbf{A} - m\mathbf{l})^{-1} = \mathbf{G} \quad (17)$$

- $\mathbf{G}$  é a expressão que define o operador resolvente, ou função de Green.

A principal vantagem da solução obtida pela função de Green consiste na determinação exata dos valores dos resíduos associados às condições de contorno, além de não fazer uso de constantes arbitrárias na solução, devido à função de Green ser independente do termo não-homogêneo da equação diferencial (*vetor  $\mathbf{b}$* ).

Do ponto de vista físico, as funções de Green são poderosas ferramentas da *teoria de perturbação de muitos corpos*, tendo como definição formal de *funções de Green de dois tempos ou propagativas*. A forma espectral, amplamente utilizada em mecânica quântica, é obtida analiticamente por transformada de Fourier do propagador temporal.

$$G(E) = \frac{P}{2} \int G(t, t_0) e^{-iE(t-t_0)} dt \quad (18)$$

Fisicamente, a principal característica das funções de Green é consistente com a propriedade de superoperadores resolventes, permitindo correções perturbativas de variáveis físicas de forma autoconsistente.

Em estudos de propriedades quânticas de sistemas químicos, os métodos mais comuns são baseados em funções de onda de estados estacionários de  $N$ -elétrons. Entretanto, algumas propriedades de interesse são de características de transição, assim como potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. Estas propriedades muitas vezes são obtidas de forma indireta em cálculos *Hartree-Fock* de campo autoconsistente (*HF-SCF*) que utilizam estas funções de onda de estados estacionários, portanto, fornecendo diretamente apenas propriedades de estados estacionários.

Os métodos pós-*HF*, baseados em funções de Green, surgem naturalmente como uma alternativa que permite o cálculo direto de propriedades de transição<sup>[21]</sup>, fornecendo informações sobre energias de excitação de estados eletrônicos e forças de osciladores, através de funções de Green de uma-partícula, assim como, também, polarizabilidades e constantes de acoplamento spin-spin através de funções de Green de duas-partículas.

Em cálculos de estrutura eletrônica, as funções de Green permitem soluções para a equação de Schrödinger com interação elétron-elétron (equação diferencial não-homogênea), em termos das soluções da equação de Schrödinger sem a interação

elétron-elétron (equação diferencial homogênea baseada no modelo de partículas independentes).

No estudo de transferência de elétrons, o método proposto por da Gama<sup>[17, 22]</sup>, calcula o elemento de matriz do fator eletrônico ou interação efetiva, através de uma estratégia de dizimação de orbitais que compõem a estrutura molecular, reduzindo a dois níveis representativos, baseada nas soluções das equações de Dyson para a função de Green:

$$EG_{ij} = \mathbf{d}_{ij} + \sum_k H_{ik} G_{kj} \quad (19)$$

que rearranjadas convenientemente, de modo a separar os elementos diagonais do operador Hamiltoniano, tem-se:

$$EG_{ij} = \mathbf{d}_{ij} + H_{ii} G_{ij} + \sum_{k \neq i} H_{ik} G_{kj} \quad (20)$$

$$EG_{ij} - H_{ii} G_{ij} = \mathbf{d}_{ij} + \sum_{k \neq i} H_{ik} G_{kj} \quad (21)$$

$$(E - H_{ii}) G_{ij} = \mathbf{d}_{ij} + \sum_{k \neq i} H_{ik} G_{kj} \quad (22)$$

portanto:

$$G_{ij} = \frac{\mathbf{d}_{ij} + \sum_{k \neq i} H_{ik} G_{kj}}{(E - H_{ii})} \quad (23)$$

A partir dessas soluções (*equações 19-23*), os elementos de matriz de *interação efetiva* e as *energias efetivas do doador e receptor de elétrons* podem ser escritos, respectivamente, como:

$$V_{DA}^{eff}(E) = V_{da} + \sum_{ij} V_{Di} G_{ij}(E) V_{jA} \quad (24)$$

e

$$E_{D(A)}^{eff}(E) = E_{D(A)} + \sum_i V_{D(A)i}^2 G_{ii}(E) \quad (25)$$

onde,  $V_{da}$  é a interação direta entre os sítios orbitais do doador e do receptor,  $E_{D(A)}$  é a energia não corrigida dos sítios doador ou receptor de elétrons,  $V_{D(A)i}$  é a interação eletrônica entre o sítio doador (ou receptor) e o  $i$ -ésimo elemento da ponte,  $G_{ij}$  é o elemento de matriz da função de Green que corresponde à probabilidade de transição através da interação entre os sítios  $i$  e  $j$ ,  $G_{ii}$  é o elemento de matriz diagonal da função

de Green que corresponde a informações de correção de auto-energia de sítios  $i$  renormalizados e  $E$  é a energia de tunelamento do sistema, doador-ponte-receptor.

Admitindo-se que, em sistemas onde a separação entre doador e receptor é muito grande, a interação direta é desprezível e, além disso, considerando que doador e receptor se ligam à ponte cada um por um único sítio,  $I$  e  $N$ , respectivamente, pode-se reescrever a equação 24 como:

$$V_{DA}^{eff} = V_{D1} G_{1N}(E) V_{Nj} \quad (26)$$

onde,  $G_{1N}(E)$  é o elemento de matriz que representa a probabilidade de transição através dos estados localizados  $I$  e  $N$  do espaçador, ou *ponte*, do sistema de transferência de elétrons do tipo *doador-ponte-receptor*.

Substituindo o elemento de matriz de tunelamento eletrônico da expressão 14 pelo elemento de matriz da interação efetiva do sistema reduzido a dois níveis (equação 26), observa-se que a constante de velocidade da reação de transferência eletrônica é proporcional ao quadrado do elemento de matriz não-diagonal da função de Green,  $G_{1N}(E)$ , referente aos estados localizados da ponte.

$$k = \frac{2p}{\hbar} |V_{D1} G_{1N}(E) V_{NA}|^2 \text{ (F.C.)} \quad (27)$$

$$ka |V_{DA}|^2 a |G_{1N}(E)|^2 \quad (28)$$

Para processos de transferência de carga, o cálculo dos elementos não-diagonais da função de Green, permite vários níveis de sofisticação do modelo, desde considerar-se apenas interações de primeiros vizinhos, como também considerar-se a matriz de interação completa do sistema (matriz de Fock), permitindo-se ainda truncagem ou fragmentação da matriz de interação, fornecendo informações sobre partes de interesse da molécula, tais como sítios ativos de enzimas e outros sistemas biológicos.

### **1.3. Tensores Polares Atômicos (TPA).**

Os elementos TPA's são obtidos a partir das derivadas dipolares nas coordenadas cartesianas dos átomos do sistema químico, que permitem descrever propriedades moleculares em termos de parâmetros localizados, assim como, descrever as intensidades e frequências de bandas ativas no infravermelho através dos momentos dipolares do sistema<sup>[23]</sup>.

A relação entre as derivadas dipolares e a intensidade integrada de uma banda ativa no I.V. é dada por:

$$A_i = \frac{N_A \mathbf{p} d_i}{3c^2} \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (29)$$

onde, o termo  $\left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)$  corresponde as derivadas dos momentos dipolares em relação às coordenadas normais do sistema, que através de uma transformação por coordenadas cartesianas, fornece os *Tensores Polares Atômicos (TPA)*, onde cada tensor é formado por uma matriz 3x3, com elementos das derivadas parciais em termos das coordenadas cartesianas:  $\left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial x} \right)$ ,  $\left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial y} \right)$  e  $\left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial z} \right)$  referentes ao átomo  $\alpha$  do sistema molecular.

Portanto, o *TPA* referente ao átomo  $\alpha$  constituinte do sistema molecular  $X$ , pode ser escrito como:

$$P_X^a = \begin{pmatrix} \frac{\partial \vec{p}_x}{\partial x_a} & \frac{\partial \vec{p}_x}{\partial y_a} & \frac{\partial \vec{p}_x}{\partial z_a} \\ \frac{\partial \vec{p}_y}{\partial x_a} & \frac{\partial \vec{p}_y}{\partial y_a} & \frac{\partial \vec{p}_y}{\partial z_a} \\ \frac{\partial \vec{p}_z}{\partial x_a} & \frac{\partial \vec{p}_z}{\partial y_a} & \frac{\partial \vec{p}_z}{\partial z_a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^a & p_{xy}^a & p_{xz}^a \\ p_{yx}^a & p_{yy}^a & p_{yz}^a \\ p_{zx}^a & p_{zy}^a & p_{zz}^a \end{pmatrix} \quad (30)$$

A justaposição de todos os tensores polares atômicos referentes aos  $n$  átomos que constituem um dado sistema molecular  $X$ , forma o tensor polar molecular, de acordo com a *equação 31*:

$$\mathbf{P}_X = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_X^1 \\ \mathbf{P}_X^2 \\ \mathbf{P}_X^3 \\ \vdots \\ \mathbf{P}_X^a \\ \vdots \\ \mathbf{P}_X^{n-1} \\ \mathbf{P}_X^n \end{bmatrix} \quad (31)$$

onde, os índices sobrescritos referem-se aos *TPA*'s dos átomos correspondentes.



A propriedade mais evidente do tensor polar molecular consiste em:

$$\sum_a \mathbf{P}_X^a = 0 \quad (32)$$

A partir destes elementos de *TPA*'s podem-se obter cargas e fluxos de carga corrigidos para os sistemas químicos estudados.

A principal vantagem do modelo baseado nos elementos de *TPA*'s, no estudo de transferência parcial de carga, consiste no fato de apresentar características de estados localizados, além, de poder ser correlacionado com intensidades de bandas ativas no infravermelho, afinidades eletrônicas e protônicas<sup>[2 (c)]</sup>.

### **1.3.1. Modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap (CCFO) e Modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap Modificado (CCFOM).**

No início da década de 1970, King, Mast e Blanchette<sup>[24]</sup> propuseram uma modelagem de particionamento de cargas atômicas efetivas, baseada nos elementos de *TPA*'s, denominada de Carga-Fluxo de Carga-Overlap (*CCFO*), descrita pela seguinte equação:

$$\| \mathbf{P}^a \|_2 = tr(\mathbf{P}^a)^2 \quad (33)$$

Neste modelo, *CCFO*, o tensor polar atômico é admitido como a soma de três contribuições:

$$\mathbf{P}_X^a = q_M^a \mathbf{I} + \mathbf{F}_{q_M^a} + \mathbf{S}^a \quad (34)$$

onde:

- $q_M^a$  corresponde a carga de Mülliken do átomo  $\alpha$ ;
- $\mathbf{I}$  é matriz identidade  $3 \times 3$ ;
- $\mathbf{F}_{q_M^a}$  é a matriz ( $3 \times 3$ ) que representa as contribuições do fluxo de carga de Mülliken no átomo  $\alpha$ ;
- $\mathbf{S}^a$  representa a matriz ( $3 \times 3$ ) que corresponde à contribuição do átomo  $\alpha$  no termo de recobrimento.

No entanto, Gussoni, Ramos, Castiglioni e Zerbi<sup>[25]</sup> propuseram um novo formalismo, alternativo ao método geral de cargas efetivas de King, Mast e Blanchette (equação 33), baseado no modelo modificado de Carga-Fluxo de Carga-Overlap (*CCFOM*), onde, introduziram o conceito de carga corrigida. No modelo *CCFOM* a carga corrigida no átomo  $\alpha$ , obtida dos *TPA*'s, é definida como:

$$q_{Corr}^a = q_M^a + \mathbf{S}_z^a \quad (35)$$

onde:

- $q_M^a$  é a carga de Mülliken não corrigida do átomo  $\alpha$ ;
- $\mathbf{S}_z^a$  é o elemento de matriz de recobrimento associado ao deslocamento pelo eixo  $z$  perpendicular ao plano molecular.

#### 1.4. Modelagem de Cargas Atômicas.

O principal objetivo da modelagem de cargas atômicas consiste em investigar descrições adequadas, em nível *ab initio*, para sistemas onde ocorre formação de ligações de hidrogênio.

Dentre as dificuldades de se ter boa descrição de cargas atômicas, a mais importante delas está centrada no fato de que cargas atômicas não são observáveis físicas e sim a densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$ .

A mais tradicional e difundida análise populacional de cargas atômicas é a análise populacional de Mülliken<sup>[26]</sup>, obtida a partir da teoria dos orbitais moleculares. Entretanto, esta apresenta sérias restrições na distribuição das cargas atômicas nas moléculas e complexos. Estas restrições são devidas às populações de recobrimento entre dois centros atômicos (associado à região de ligação entre os átomos) serem equiparticionadas igualmente entre os átomos ou sítios orbitais, desconsiderando aspectos importantes, como eletronegatividade e tamanho dos átomos envolvidos.

Admitindo a população bruta definida por Mülliken,  $N_j$ , para um sítio orbital  $\chi_j$ , tem-se que:

$$N_j = n_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} n_{j-k} \quad (36)$$

onde:

$n_j$  = população centrada no orbital  $\chi_j$ ;

$n_{j-k}$  = população de recobrimento entre o orbital  $\chi_j$  e os orbitais  $\chi_k$ 's.

A equi-partição igualitária é observada na segunda parcela da equação 36.

Outros problemas restritivos da análise populacional de Mülliken são<sup>[27]</sup>:

→ péssima descrição do momento dipolar molecular, devido à equi-partição igualitária das cargas;

→ forte dependência com o conjunto de base empregado;

- pode gerar resultados inconsistentes com o princípio de exclusão de Pauli;
- aumento ou diminuição artificial das cargas atômicas, com inclusão de funções difusas na base.

Na literatura há um vasto número de novas análises populacionais de cargas atômicas, no entanto, existem algumas ressalvas a serem consideradas na utilização de algumas dessas análises. Em 1989 Cioslowski<sup>[28]</sup> enumerou os mais importantes postulados sobre cargas atômicas descritos na literatura:

- (i) Devem reproduzir o momento dipolar da molécula;
- (ii) As cargas atômicas devem ser invariantes com respeito à rotação e translação da molécula;
- (iii) A soma das cargas atômicas deve resultar na carga elétrica total da molécula;
- (iv) Devem refletir a simetria da molécula;
- (v) Devem tender à estabilidade, quando o conjunto de base tende à completitude;
- (vi) A definição de carga deve permanecer válida para ambos estados, fundamental e excitado;
- (vii) Devem ter uma interpretação física;
- (viii) Devem ser viáveis computacionalmente.

Alguns modelos de análise populacional apresentam boa descrição de cargas atômicas em moléculas e já se encontram implementados em programas comerciais de química quântica, tais como análises populacionais por potencial eletrostático (*CHELP*, *CHELPG*<sup>[30]</sup> e *NBO*). Outras análises populacionais são extraídas de cálculos de estrutura eletrônica indiretamente, como é o caso das cargas efetivas dos *TPA*'s<sup>[31]</sup> e as cargas dos *TPA*'s generalizado, ou cargas de Cioslowski<sup>[28, 29]</sup>.

As cargas efetivas dos *TPA*'s são obtidas a partir de 1/3 do valor da norma de ordem 2 dos tensores correspondentes aos átomos. Uma característica importante com respeito aos *TPA*'s, consiste no fato dos mesmos não serem invariantes à rotação, no entanto, todas as suas normas são totalmente invariantes à rotação. As cargas atômicas de Cioslowski são obtidas a partir de 1/3 do valor da norma de ordem 1 dos *TPA*'s. A norma de um tensor de ordem k é definida como:

$$\| \mathbf{P}^a \|_k = \text{tr}(\mathbf{P}^a)^k \quad (37)$$

Os modelos de análise populacional fundamentados em potenciais eletrostáticos são obtidos a partir da equalização da expressão abaixo com a lei de Coulomb<sup>[30]</sup>, obedecendo aos critérios mecânico-quânticos.

$$V^q(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\vec{r}_p - \vec{R}_i|} - \int \frac{\vec{r}(\vec{r})}{|\vec{r}_p - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (38)$$

onde,  $V^q(\vec{r})$  é o potencial eletrostático molecular em um ponto  $\vec{r}$  para um sistema composto de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos.

Como se pode observar, o primeiro termo da expressão  $\mathfrak{X}$  corresponde ao potencial eletrostático devido aos núcleos (repulsão), e o segundo termo corresponde ao potencial eletrostático.

Admitindo-se a lei de Coulomb para cargas pontuais, tenta-se aproximar o potencial  $V^q(\vec{r})$  de:

$$V_i^C = \sum_{j=1}^M \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (39)$$

onde,  $r_{ij}$  é a distância entre o  $j$ -ésimo núcleo e o ponto  $i$ , onde, o potencial eletrostático quântico está sendo computado. Normalmente, os pontos do potencial eletrostático externos tendem a ajustes de superfícies de *van der Waals*, envolvendo o sistema molecular.

As cargas atômicas são definidas de modo que  $V_i^C$  reproduza  $V^q(\vec{r})$  calculado.

Os ajustes são feitos através do emprego do método de *ajustes de mínimos quadrados* de maneira a minimizar a soma:

$$\Delta = \sum_{i=1}^L (V_i^q - V_i^C) \quad (40)$$

Dentre os diversos modelos de análise populacional encontrados, na literatura, o que atende o maior número de postulados descritos anteriormente, é o método da partição da densidade eletrônica, ou cargas de Bader<sup>[32]</sup>. A principal característica desta metodologia, também conhecida como “átomos em moléculas”, consiste no fato de que a mesma é baseada em propriedades topológicas da densidade eletrônica total,  $\rho(\mathbf{r})$ , sendo definidas pelas propriedades de  $\vec{\nabla} \cdot \vec{r}(r)$ , onde, os átomos, e suas respectivas

cargas, são definidas em regiões de pontos críticos da densidade eletrônica ( $\vec{\nabla} \rho(r) = 0$ ). Relativamente, a única desvantagem no método consiste no fato de requerer alto custo computacional.

Outro método de análise populacional de cargas em moléculas, bastante difundido em estudos de estrutura eletrônica, como também em estudos de transferência de elétrons, é o método baseado na análise populacional dos orbitais de ligação naturais (*NBO*), proposto por Reed, Weinstock e Weinhold<sup>[33]</sup>, sendo caracterizado pela forma de obtenção da população dos orbitais naturais de ligação, através da construção e transformação das bases de orbitais atômicos (*AO's*) em orbitais atômicos naturais (*NAO's*) ortonormalizados. A descrição dos orbitais naturais atômicos é feita em termos de orbitais de caroço, orbitais não ligados (pares isolados) e orbitais ligados.

Existem métodos alternativos de análise populacional de carga, que podem ser aplicados em casos onde a obtenção da função de onda molecular torna-se inviável. Estes métodos são denominados de cálculos empíricos de carga ou equalização de eletronegatividades<sup>[34]</sup>. Estes métodos têm, como característica, a utilização de parâmetros relativamente simples, tais como eletronegatividade atômica, dureza, definida em termos de potenciais de ionização e eletroafinidades e potenciais atômicos simples.

### 1.5. Erro de Superposição do Conjunto de Base (*BSSE*).

No estudo teórico de complexos moleculares, fracamente ligados, em nível *ab initio* autoconsistente, sabe-se que a descrição da função de onda desses sistemas apresenta problemas nos cálculos de algumas propriedades, dentre elas, a energia de estabilização.

Em geral, os valores da energia de estabilização de complexos moleculares, fracamente ligados, são superestimados devido ao fato que, cada monômero do complexo molecular apresenta influência do conjunto de base que descreve o outro monômero, resultando numa estabilização artificial e superestimada com relação aos monômeros. Essa superestimativa é conhecida como erro de superposição do conjunto de base (*BSSE*).

Neste estudo, para corrigir-se o *BSSE* relativo ao valor da energia de estabilização das ligações de hidrogênio estudadas, utilizou-se o Método de

Compensação de Boys e Bernardi<sup>[35]</sup>, que pode ser descrito através da seguinte expressão para o *BSSE*:

$$BSSE = \Delta E - \Delta E' \quad (41)$$

sendo:

$$\Delta E = [E(\text{monomero1})_{\text{monomero1}} + E(\text{monomero2})_{\text{monomero2}}] - E(\text{complexo})_{\text{complexo}} \quad (42)$$

e

$$\Delta E' = [E(\text{monomero1})_{\text{complexo}} + E(\text{monomero2})_{\text{complexo}}] - E(\text{complexo})_{\text{complexo}} \quad (43)$$

onde:

- $E(\text{monomero1})_{\text{monomero1}}$  é a energia *HF* ou *MP2* do monômero 1 isolado;
- $E(\text{monomero2})_{\text{monomero2}}$  é a energia *HF* ou *MP2* do monômero 2 isolado;
- $E(\text{monomero1})_{\text{complexo}}$  é a energia *HF* ou *MP2* do monômero 1 no complexo tornando os átomos do monômero 2 em átomos fantasmas, onde são considerados apenas as suas funções de base;
- $E(\text{monomero2})_{\text{complexo}}$  é a energia *HF* ou *MP2* do monômero 2 no complexo tornando os átomos do monômero 1 em átomos fantasmas, onde são considerados apenas as suas funções de base;
- $E(\text{complexo})_{\text{complexo}}$  é a energia *HF* ou *MP2* do complexo de ligação de hidrogênio;
- $DE$  é a energia da ligação de hidrogênio superestimada;
- $DE'$  é a energia de ligação de hidrogênio corrigida.

## 2. OBJETIVOS

Correlacionar quantitativamente o formalismo teórico de transferência de elétron, através de elementos de matriz das funções de Green, com o formalismo dos tensores polares atômicos (*TPA*) e técnicas de química computacional para descrição de populações de cargas atômicas, no estudo de transferência de cargas na formação de ligações de hidrogênio.

Estimar as contribuições eletrônicas na constante de velocidade de transferência de elétrons, através do formalismo das funções de Green, para complexos de ligações de hidrogênio no equilíbrio e variando-se a distância intermolecular entre os monômeros dos complexos.

### 2.1. Motivações.

Em trabalho anterior, foi estudada a eficiência de pontes químicas covalentes em sistemas do tipo: *doador-ponte-receptor* na propagação eletrônica, num processo de transferência de elétrons intramolecular<sup>[36]</sup>. Dentre as pontes estudadas, uma ponte composta por um dímero de ácidos carboxílicos ligados entre si por duas ligações de hidrogênio, motivou o estudo desta dissertação.

No referido trabalho, as energias das ligações de hidrogênio foram aproximadas, em média, por 1/10 dos valores de energia das ligações covalentes.

Apesar da aproximação adotada, observou-se o comportamento das pontes compostas por ligações de hidrogênio semelhante ao comportamento de pontes compostas apenas por ligações covalentes, em processos de transferência de elétrons, considerando interações através das ligações. Esse resultado motivou a investigação mais detalhada do papel das ligações de hidrogênio no processo de transferência de elétrons.

Surgiu então uma proposta de tentar correlacionar métodos de estimativa de transferência de carga em complexos de ligações de hidrogênio, baseados no formalismo dos Tensores Polares Atômicos, com métodos de estimativa de eficiência de transferência de carga baseados no formalismo das funções de Green.

Os resultados preliminares desta colaboração (*seção 4.2*), estudando-se complexos de hidrogênio lineares, estudados anteriormente por da Silva e Ramos<sup>[37]</sup>,

demonstraram que poderia haver um razoável nível de correlação entre as duas metodologias.

Objetivando correlacionar a estimativa da contribuição eletrônica na probabilidade de transferência de carga, através do formalismo das funções de Green, e as estimativas de transferência de carga baseadas em análises populacionais em complexos de hidrogênio, foram utilizados neste estudo, em específico, além da análise de transferências de carga baseadas nos tensores polares atômicos (*TPA*), os métodos de análise populacional de Mülliken, dos Tensores Polares Atômicos Generalizados (*TPAG*), dos orbitais naturais de ligação (*NBO*) e derivadas de potencial eletrostático do tipo *CHELPG* (*Charges from Electrostatic Potentials, Grid Method*).



### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Complexos Estudados.

Com a finalidade de compreender teoricamente o comportamento das cargas atômicas na formação de ligações de hidrogênio, estudou-se dímeros lineares compostos por monômeros de carbenos:  $C_nNH$  e  $NC_nH$ , onde  $n$  é igual a 1 ou 3.

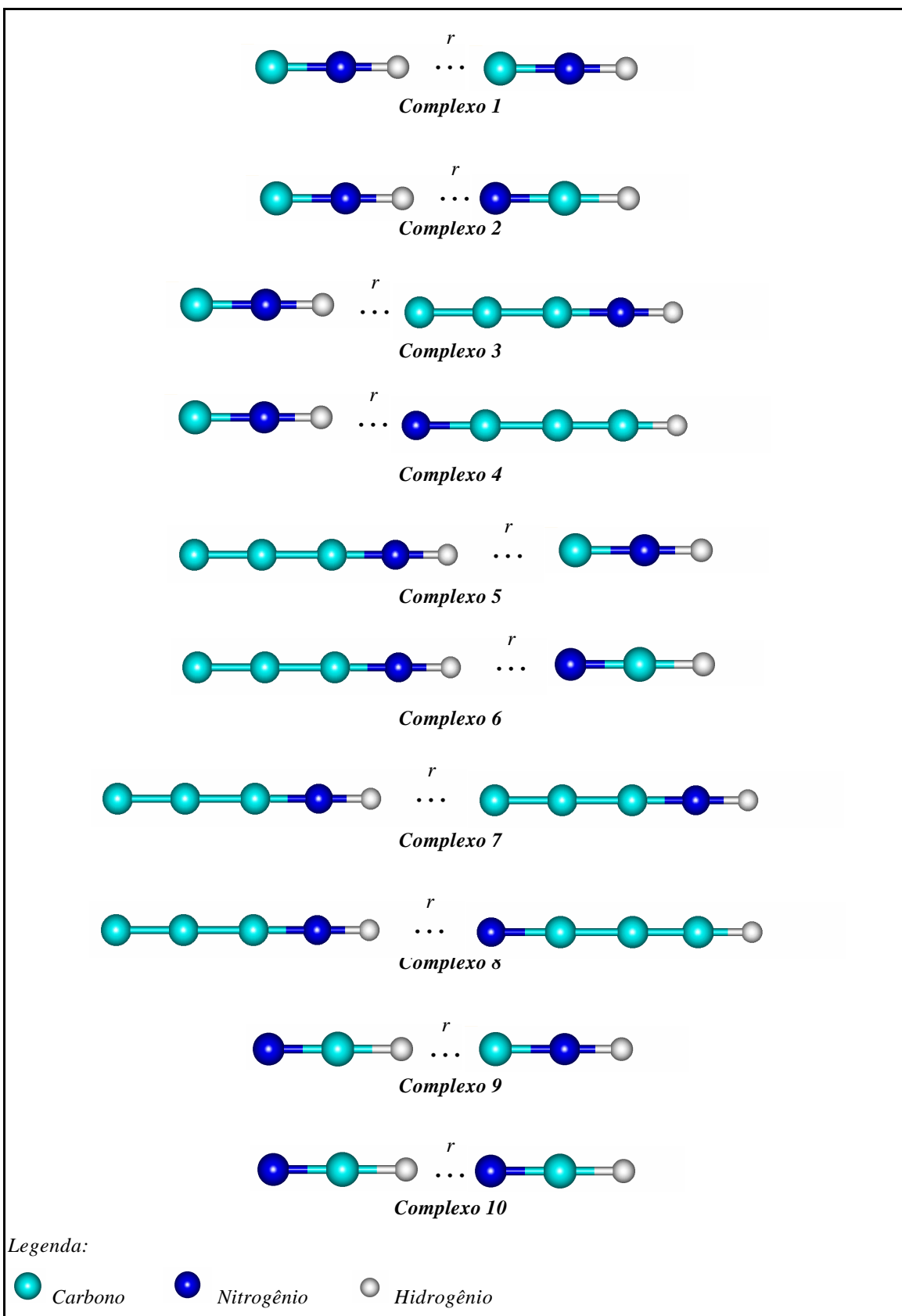
Os carbenos com  $n$  igual a 1,  $CNH$  ou  $NCH$ , isolados, são naturalmente lineares. No entanto, os carbenos com  $n$  igual 3,  $C_3NH$  e  $NC_3H$ , quando isolados, não são lineares apresentando ligações levemente angulares, sendo mais acentuadas para as ligações terminais correspondentes ao átomo de hidrogênio. Contudo, estes monômeros na presença de um doador ou receptor de prótons tomam a forma linear, de maneira a permitir formar dímeros lineares, objetivo desse estudo. Na *Figura 1* são apresentadas as estruturas lineares dos complexos estudados.

Os complexos numerados de 1 a 8 na *Figura 1* foram inicialmente estudados por da Silva e Ramos<sup>(37)</sup>, com objetivo de estimar teoricamente a relação entre estrutura e atividade espectroscópica dos complexos, através de análises populacionais de carga de Mülliken e de cargas corrigidas, conjuntamente com fluxos de carga obtidos pelos Tensores Polares Atômicos. Os autores utilizaram o método de orbitais moleculares *ab-initio HF* com conjunto de base *4-31G(d,p)*.

A inserção dos complexos 9 e 10, ao conjunto de complexos estudados, ocorreu com intuito de ampliar a análise das relações entre estabilidade energética, carga transferida e eficiência de propagação de transferência de carga, na formação dos complexos de hidrogênio lineares.

Facilmente, percebe-se que, estruturalmente, os complexos descritos na *Figura 1* apresentam, à direita da ligação de hidrogênio, o doador de próton e, à esquerda, o receptor, que serão sempre referidos no corpo deste texto como monômero 1 e monômero 2, respectivamente.

*Complexos Estudados*



*Figura 1: Complexos de Hidrogênio*

### 3.2. Procedimento Computacional

#### 3.2.1. Cálculos de Geometria de Equilíbrio, Estimativa do Erro de Superposição do Conjunto de Base (*BSSE*) e Estabilidade Energética dos Complexos.

Foram realizados cálculos de orbitais moleculares *ab-initio* de otimização de geometria, ao nível de teoria Hartree-Fock (*HF*) e do método perturbativo de Møller-Plesset de segunda-ordem (*MP2*), para os 10 complexos de hidrogênio da *Figura 1*, utilizando inicialmente o conjunto de base *4-31G(d,p)*. Porém, na tentativa de minimizar erros sistemáticos nos cálculos *HF*, devidos à baixa completude do conjunto de base, utilizaram-se os conjuntos de base *6-311G(d,p)* e *cc-pVTZ*, por serem mais completos e de tamanho superior aqueles utilizados por da Silva e Ramos.

A escolha destes conjuntos de bases fundamentou-se na possibilidade de serem realizadas análises, descritas na literatura<sup>[38]</sup>, sobre o efeito da função de onda *Hartree-Fock*, na superestimação da estabilidade energética nos complexos de hidrogênio, na geometria de equilíbrio. A determinação quantitativa de valores superestimados de energia de estabilização das supramoléculas, foi obtida através da estimativa do erro de superposição do conjunto de base (*BSSE*), utilizando o Método de Compensação de Boys e Bernadi<sup>[35]</sup> (*seção 1.5*).

Para estimar a estabilidade energética de cada complexo na geometria de equilíbrio, foram utilizados os valores obtidos pela *equação 41* (*seção 1.5*) calculadas para os conjuntos de bases *4-31G(d,p)*, *6-311G(d,p)* e *cc-pVTZ*, em nível *Hartree-Fock* (*HF*). Devido à alta demanda computacional exigida, e problemas de convergência nos cálculos vibracionais, em nível *MP2*, quando se admitem os conjuntos de base *6-311G(d,p)* e *cc-pVTZ*, foram realizados cálculos em nível *MP2* apenas para o conjunto de base *4-31G(d,p)*.

Para efeito de uma análise mais rigorosa dos valores de estabilização energética absoluta e relativa, obtidos para os dez complexos, foram confrontados estes valores com a distância intermolecular (*r*) na geometria de equilíbrio e seus respectivos valores de *BSSE*.

#### 3.2.2. Otimizações de Geometria dos Complexos Variando as Distâncias Intermoleculares entre os Monômeros.

Partindo da geometria de equilíbrio entre os monômeros para cada complexo e aumentando sistematicamente a distância intermolecular (*r*), em intervalos de 0,25 Å, de

acordo com os valores constituintes da *Tabela 1*, foram realizadas otimizações de geometria, em nível *HF*, com as bases *4-31G(d,p)*, *6-311G(d,p)* e *cc-pVTZ*; e *MP2* com o conjunto de base *4-31G(d,p)*.

*Tabela 1: Distâncias Intermoleculares Fora da Geometria de Equilíbrio*

<b>Valores das Distâncias Intermoleculares (<i>r</i>) Utilizados nos Cálculos de Otimização de Geometria dos Complexos de Ligações de Hidrogênio (Valores em Å)</b>									
2,25	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50

As otimizações de geometria dos complexos realizadas para distâncias intermoleculares fora da geometria de equilíbrio, foram realizadas fixando as distâncias intermoleculares desejáveis, no caso apenas a distância *r* (*Figura 1*), entre o átomo de hidrogênio do doador de próton e o átomo que forma a ligação de hidrogênio no receptor de próton.

### **3.2.3. Cálculos de Transferência de Carga.**

Analisando resultados preliminares da estimativa de correlação entre a quantidade de carga transferida (*Dq*), calculada através do formalismo dos *TPA's*, e elementos de matriz *G<sub>DA</sub>*, observou-se razoáveis níveis de correlação entre os resultados dos dois métodos (*seção 4.2*).

Entretanto, surgiu a necessidade de verificar se tal comportamento seria reproduzível com outros métodos de análise populacional de carga. Partindo desse princípio, estabeleceu-se então uma meta de modelagem de cargas atômicas, utilizando outros métodos descritos na literatura.

Os métodos utilizados na modelagem de quantificação de carga transferida, na formação dos complexos de hidrogênio, foram escolhidos de modo a se ter variações qualitativas no nível da descrição de populações de cargas atômicas. Os critérios adotados para escolha dos métodos de análise populacional de carga foram baseados em dados obtidos na literatura recente<sup>[27]</sup>.

De acordo com os postulados descritos por Cioslowski (*seção 1.4*), os métodos de análise populacional de cargas atômicas, utilizados no desenvolvimento deste estudo,

obedecem aproximadamente a seguinte ordem decrescente de reprodutibilidade e precisão:

$$CHELPG > TPA \geq TPAG > NBO > M\ddot{u}lliken$$

Esta ordem é estimada para aplicações em geral, invertendo algumas posições, em algumas aplicações específicas.

Os cálculos para obtenção da quantidade de carga transferida ( $Dq$ ) na formação das ligações de hidrogênio, no equilíbrio, e variando o comprimento da ligação de hidrogênio para os complexos, foram realizados somente para os complexos menores (1, 2, 9 e 10), utilizando os cinco métodos citados, com o intuito de verificar o comportamento de transferência de carga calculadas em metodologias de diferentes níveis de descrição de cargas atômicas. Para os demais complexos, foram realizadas apenas as análises populacionais de carga corrigidas obtida através dos TPA's.

A obtenção da quantidade de carga transferida nos complexos é realizada de forma indireta, calculando-se as cargas dos átomos dos monômeros no complexo e posteriormente, a diferença entre estas e as cargas atômicas calculadas dos monômeros isoladamente, de acordo com a expressão:

$$\Delta q_{ai} = q_{ai}(\text{complexo}) - q_{ai}(\text{monômero}) \quad (44)$$

onde:

- $q_{ai}(\text{complexo})$  é a carga do átomo (**a**) do monômero (i) no complexo.
- $q_{ai}(\text{monômero})$  é a carga do átomo (**a**) do monômero (i) isolado.

A estimativa de carga transferida pelo monômero (i), no complexo de hidrogênio, é calculada segundo a expressão abaixo:

$$\Delta q_i = \sum_a \Delta q_{ai} \quad (45)$$

Esta expressão é válida para todos os métodos de análises populacionais utilizados para os complexos 1, 2, 9 e 10 (Figura 1).

Os procedimentos de cálculo, para obtenção das cargas atômicas, seguiram os padrões normais descritos na literatura, exceto no cálculo das cargas obtidas pelos TPA's. Ao invés de calcular-se pelo método geral de cargas efetivas, descrito pela equação proposta por King, Mast e Blanchette<sup>[24]</sup>, calculou-se através do formalismo baseado no modelo modificado de Carga-Fluxo de Carga-Overlap (CCFOM) proposto por Gussoni, Ramos, Castiglioni e Zerbi<sup>[25]</sup>, haja vista estes autores terem demonstrado

que estas cargas, além de reproduzirem o momento de dipolo elétrico calculado, também conseguem descrever interações intra e intermoleculares com sucesso.

Neste estudo, devido aos complexos serem lineares, as contribuições aos elementos dos *TPA*'s, fornecidos pelos seus movimentos vibracionais fora do eixo definido pelo complexo, anulam-se vetorialmente, não contribuindo, portanto, para os elementos não-diagonais ( $p_{xy}, p_{xz}, p_{yx}, p_{yz}, p_{zy}, p_{zx}$ ) dos *TPA*'s (*seção 1.3*). Neste caso, em particular, admitindo o eixo do complexo na direção  $z$ , tem-se para os elementos correspondentes aos eixos  $x$  e  $y$  perpendiculares ao eixo  $z$ , que:

$$p_{xx} = \frac{\partial \vec{p}_x}{\partial x_a} = q \quad (46)$$

$$p_{yy} = \frac{\partial \vec{p}_y}{\partial x_a} = q \quad (47)$$

e

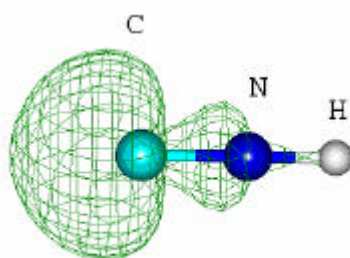
$$p_{zz} = \frac{\partial \vec{p}_z}{\partial z_a} = \frac{\partial q}{\partial z_a} z_a + q \quad (48)$$

onde:

- $\frac{\partial q}{\partial z_a} z_a$  é o termo correspondente ao fluxo de carga do átomo associado ao tensor polar atômico;
- $p_{xx}$  e  $p_{yy}$  fornecem diretamente a carga corrigida de interesse, para o átomo associado ao tensor polar atômico.

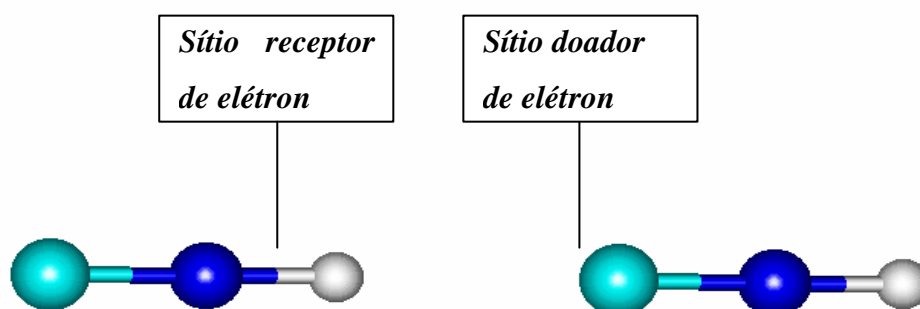
### **3.2.4. Estimativa da Eficiência de Propagação de Transferência de Carga Entre os Monômeros dos Complexos.**

Baseando-se no modelo de transferência de elétrons do tipo doador-ponte-receptor descrito na *seção 1.2.2*, após algumas análises exploratórias iniciais da densidade populacional de carga (*Figura 2*), foram definidos os sítios doadores e receptores de elétrons nos complexos.



*Figura 2: Densidade de Carga do Monômero CNH.*

Nos complexos estudados, foram considerados como sítios doadores, em termos de orbitais atômicos, os orbitais não-ligados (pares isolados) do *monômero 2* dos complexos. Os sítios receptores de elétrons foram evidenciados na região dos orbitais do carbono ou nitrogênio ligados diretamente aos orbitais centrados nos átomos de hidrogênio do *monômero 1*, de acordo com a ilustração da *Figura 3*.



*Figura 3: Localização dos Sítios Orbitais Doador/Receptor de Elétrons no Complexo 1.*

Nos sistemas aqui investigados, a ligação de hidrogênio entre os monômeros foi assumida como equivalente a ponte do sistema: *doador-ponte-receptor*. Ainda, mais especificamente, em termos de sítios orbitais, a ponte essencialmente foi admitida como composta pelo orbital centrado no átomo de hidrogênio do doador de próton dos complexos (*monômero 1*).

Realizados os cálculos de otimizações de geometria, frequência vibracional (onde não observou-se nenhuma frequência imaginária) e definidos os sítios doadores e receptores de elétrons dos complexos estudados, o passo seguinte para calcular os

elementos de matriz da função de Green, foi a redução da matriz de Fock, de cada complexo, a dois níveis representativos do sistema.

As matrizes de Fock dos sistemas foram obtidas diretamente dos cálculos convergidos das otimizações de geometria *HF ab initio*. O processo de redução da matriz de Fock a dois níveis representativos, para cada sistema, foi realizado através de renormalizações dos elementos da matriz, de acordo com as *expressões 24 e 25* como descrito na *seção 1.2.3*, utilizando um simples algoritmo desenvolvido em ambiente de programa *Maple V (Release 5)*, que encontra-se descrito no *apêndice A*.

Admitindo que, para os sistemas estudados a transferência de carga, na formação de ligações de hidrogênio, é um processo de tunelamento eletrônico, calcula-se o elemento não-diagonal de matriz da função de Green, para o sistema reduzido a dois níveis, através da *expressão 49* que é obtida por algumas manipulações algébricas das equações de Dyson, na forma da *expressão 22* descrita na *seção 1.2.3*.

$$G_{DA}(E) = \frac{V_{DA}^{Eff}(E)}{(E - E_D^{eff}(E))(E - E_A^{eff}(E)) - V_{DA}^{Eff}(E)^2} \quad (49)$$

onde:

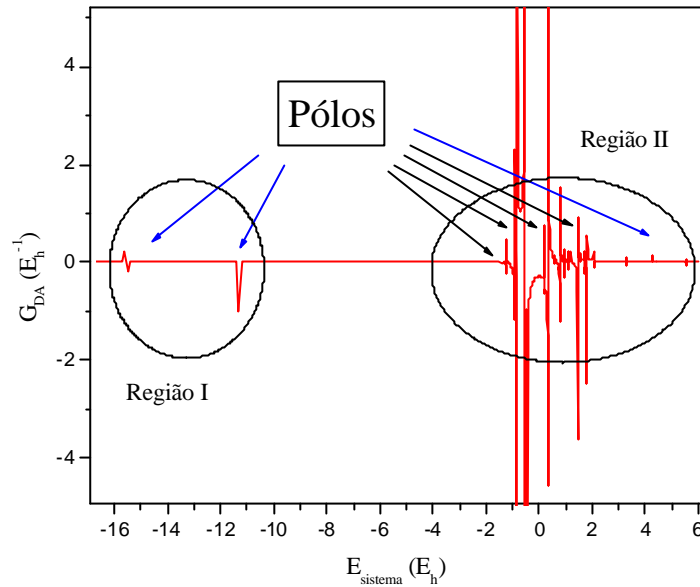
- $G_{DA}(E)$  fornece a magnitude da probabilidade de propagação eletrônica por tunelamento entre os sítios doador e receptor de elétrons;
- $V_{DA}^{Eff}(E)$  é a interação efetiva do sistema de dois níveis efetivos ou resíduo da função;
- $E_D^{eff}(E)$  é a energia efetiva do sítio orbital doador do sistema de dois níveis;
- $E_A^{eff}(E)$  é a energia efetiva do sítio orbital receptor do sistema de dois níveis.
- $E$  é a energia total do sistema;
- *Pólos de  $G_{DA}(E)$ :  $E = E_D^{eff}(E)$  e  $E = E_A^{eff}(E)$ .*

Devido às soluções das funções de Green serem de natureza auto-corretivas, o modelo proposto por da Gama, introduz aos elementos  $E_D^{eff}(E)$ ,  $E_A^{eff}(E)$  e  $V_{DA}^{eff}(E)$  correções que conferem aos elementos de matriz  $G_{DA}$  informações sobre todos os estados localizados do sistema.

Portanto, o cálculo do elemento de matriz da função de Green ( $G_{DA}$ ) é realizado variando a energia do sistema dentro de um intervalo pré-estabelecido. Este intervalo normalmente é estabelecido de forma a obter todas as possíveis singularidades da



função Green do sistema, de acordo com o conjunto de funções de base utilizado (Figuras 4 e 5). Tais singularidades, ou pólos refletem as auto-energias do sistema.



*Figura 4: Gráfico do Comportamento de  $G_{DA}(E)$  Variando a Energia do Sistema ( $E$ ) para o complexo 1 em nível HF/4-31G(d,p)*

Os pólos, indicados pelas setas em azul, referem-se às auto-energias do sistema obtidas quase 100% dos orbitais de caroço dos átomos do *complexo 1*. As setas em preto, referem-se às auto-energias oriundas quase 100% dos orbitais de valência dos átomos do *complexo 1*.

Nas regiões energéticas entre os pólos da função de Green, a flutuação de  $G_{DA}$  em torno do eixo de energia ( $G_{DA} \rightarrow 0$ ), está associada ao resíduo da função (gráfico da Figura 4). Nos sistemas reduzidos a dois níveis, o resíduo do elemento não-diagonal da função de Green ( $G_{DA}(E)$ ) é a própria interação efetiva  $V_{DA}^{eff}(E)$ , como descrito pela expressão 49.

Para processos de tunelamento eletrônico, descrito através de sistemas reduzidos a dois níveis representativos, o elemento de matriz da função de Green deve ser aproximadamente independente da energia do sistema na região energética de tunelamento, para que a aproximação de dois níveis seja válida<sup>[39]</sup>, ou seja, para regiões onde:

$$\frac{\partial G_{DA}(E)}{\partial E} \rightarrow 0 \quad (50)$$

Necessariamente, isto implica em regiões energéticas situadas longe de estados localizados, ou seja, em regiões associadas apenas ao resíduo da função de Green entre os pólos referentes às autoenergias do sistema. Portanto, o elemento de matriz  $G_{DA}$  nas regiões entre os pólos se comporta de maneira idêntica à interação efetiva.

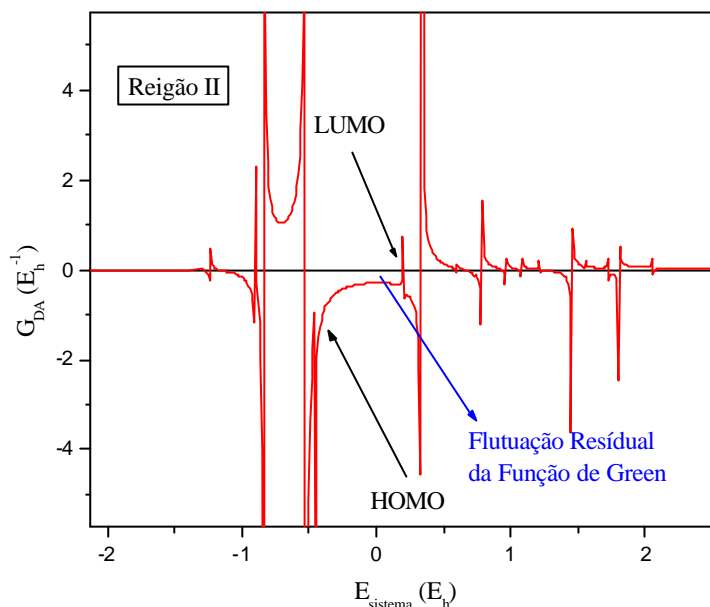


Figura 5: Pólos de  $G_{DA}$  Referentes aos Estados HOMO e LUMO do Complexo 1 em Nível HF/4-31G(d,p)

A energia de tunelamento tem maior probabilidade de ocorrência, dentro do intervalo energético (*gap*) entre os valores de auto-energia referentes aos estados localizados HOMO e LUMO. A região de interesse, no caso do complexo 1, encontra-se no intervalo energético denominado de região II do gráfico da Figura 4 e ampliada no gráfico da Figura 5.

Normalmente o valor da energia de tunelamento é inicialmente arbitrado, de forma que o valor de  $G_{DA}$  desejado encontre-se entre os pólos referentes aos estados ocupado (HOMO) e desocupado (LUMO). Portanto, como chute inicial do valor de energia de tunelamento do sistema utiliza-se o critério baseado na equação 50, restrito à região entre os pólos referentes aos estados localizados HOMO e LUMO do complexo.

Finalmente, a energia de tunelamento é obtida de forma iterativa, começando com o valor arbitrado de  $E$  até convergência de  $E_{D(A)}^{eff}(E)$ , de acordo com a equação:

$$E_{D(A)}^{eff}(E) = E_{D(A)} + \frac{V_{DA}^{eff}(E)^2}{E - E_{D(A)}^{eff}(E)} \quad (51)$$

A magnitude da probabilidade de propagação eletrônica, ou eficiência de propagação, entre os sítios doador e receptor de elétrons, é então determinada através do elemento de matriz da função Green ( $G_{DA}(E)$ ) quando o sistema converge à energia de tunelamento ( $E_t$ ).

Convém salientar, que os valores de  $G_{DA}(E)$  são expressos sempre em módulo, pois, como descrito na *seção 1.2*, a probabilidade de propagação eletrônica, para sistemas não-adiabáticos, é proporcional ao quadrado do módulo do fator eletrônico. Por sua vez, o fator eletrônico pode ser expresso como proporcional ao elemento de matriz da função de Green não-diagonal, referente à probabilidade de transição eletrônica entre os sítios doador e receptor de elétrons do sistema de transferência eletrônica:

$$ka |V_{DA}|^2 a |G_{DA}(E)|^2 \quad (52)$$

Remetendo-se ao espaço temporal, a probabilidade de transição eletrônica entre os dois estados,  $D$  e  $A$ , referentes aos sítios doador e receptor de elétrons, pode ser obtida diretamente da função de Green como<sup>[39(b)]</sup>:

$$P_{DA}(t, t_0) = |G_{DA}(t, t_0)|^2 \quad (53)$$

Esta expressão é válida somente para sistemas de transferência de elétrons desacoplados do movimento nuclear.

Portanto, de acordo com as aproximações citadas acima, a probabilidade de propagação eletrônica é proporcional ao módulo da amplitude da flutuação residual de  $G_{DA}(E)$  na região energética de tunelamento eletrônico (*Figura 5*), ou seja, para valores de  $G_{DA}(E)$  em módulo correspondentes à energia de tunelamento do sistema:

$$G_{DA} = |G_{DA}(E_t)| \quad (54)$$

onde:  $G_{DA}$  fornece a magnitude da probabilidade de propagação eletrônica entre os sítios doador e receptor de elétrons.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Complexos de Hidrogênio na Geometria de Equilíbrio.

#### 4.1.1. Energia das Ligações de Hidrogênio e Erro de Superposição do Conjunto de Base.

Observando os resultados de energia de formação ( $DE$ ) para cada complexo de hidrogênio estudado (*Tabela 2*), verifica-se que, quando é aumentada a completitude do conjunto de base, os valores de  $DE$  dos complexos tendem a diminuir significativamente. Esta tendência deve-se, fundamentalmente, à redução da superestimação dos valores de  $DE$  para os complexos de hidrogênio, utilizando funções de base mais completas.

O problema de superestimação na energia de estabilização de complexos de hidrogênio, especialmente para conjuntos de base considerados pequenos, é provocado pelo erro de superposição do conjunto de base ( $BSSE$ ) em cálculos mecânico-quânticos autoconsistentes ( $SCF$ ), como descrito na *seção 1.5*.

Ainda com relação aos resultados observados nas *Tabelas 2 e 3*, uma tendência, a ser destacada, consiste no aumento considerável dos valores de  $DE$  e de  $BSSE$ , calculados em nível  $MP2/4-31G(d,p)$ . Esta tendência de superestimar  $DE$  dos complexos de hidrogênio, em cálculos de otimização de geometria em nível  $MP2$ , mostra-se significativamente mais acentuada que nos demais cálculos em nível  $HF$  realizados neste estudo, estando em concordância com resultados descritos na literatura<sup>[34,38]</sup>.

Devido ao problema, mencionado acima, da superestimação de  $DE$  dos complexos de hidrogênio, observada nos cálculos e descrita na literatura para o nível  $MP2$ , a escolha do conjunto de base  $cc-pVTZ$  (*valência triplo-zeta polarizada consistente com correlação*) foi baseada na possibilidade de melhorar os valores energéticos de formação dos complexos.

Entretanto, devido a problemas computacionais, não foram realizados com sucesso cálculos em nível  $MP2/cc-pVTZ$  neste estudo, porém, a utilidade do uso desse conjunto de base permaneceu interessante, do ponto de vista de sua extensividade, e pelo fato deste conjunto ter sido originalmente desenvolvido para métodos de cálculos envolvendo correlação eletrônica<sup>[40]</sup>.

Tabela 2: Energias de Ligação de Hidrogênio\*

<b>Complexo</b>	<b>DE MP2/4-31G(d,p)</b>	<b>DE HF/4-31G(d,p)</b>	<b>DE HF/6-311G(d,p)</b>	<b>DE HF/cc-pVTZ</b>
<i>CNH...CNH</i>	39,004	28,109	22,834	22,514
<i>CNH...NCH</i>	33,845	26,373	25,814	24,218
<i>CNH...C<sub>3</sub>NH</i>	58,047	41,446	36,749	35,830
<i>CNH...NC<sub>3</sub>H</i>	34,061	25,709	24,672	23,598
<i>C<sub>3</sub>NH...CNH</i>	53,652	38,952	33,000	32,961
<i>C<sub>3</sub>NH...NCH</i>	46,702	37,340	36,915	35,381
<i>C<sub>3</sub>NH...C<sub>3</sub>NH</i>	84,013	60,234	54,939	54,306
<i>C<sub>3</sub>NH...NC<sub>3</sub>H</i>	47,760	36,951	35,967	35,064
<i>NCH...CNH</i>	26,890	21,450	16,585	16,005
<i>NCH...NCH</i>	22,934	20,524	19,332	17,927

\*Valores em kJ/mol

Tabela 3: BSSE das Energias de Ligação de Hidrogênio\*

<b>Complexo</b>	<b>BSSE MP2/4-31G(d,p)</b>	<b>BSSE HF/4-31G(d,p)</b>	<b>BSSE HF/6-311G(d,p)</b>	<b>BSSE HF/cc-pVTZ</b>
<i>CNH...CNH</i>	8,633	5,096	1,181	0,202
<i>CNH...NCH</i>	5,075	1,961	1,588	0,685
<i>CNH...C<sub>3</sub>NH</i>	7,189	3,432	1,147	-0,320
<i>CNH...NC<sub>3</sub>H</i>	4,668	1,785	1,581	0,670
<i>C<sub>3</sub>NH...CNH</i>	8,226	4,778	0,769	-0,155
<i>C<sub>3</sub>NH...NCH</i>	4,933	1,583	1,413	0,249
<i>C<sub>3</sub>NH...C<sub>3</sub>NH</i>	1,229	0,814	-1,179	-2,815
<i>C<sub>3</sub>NH...NC<sub>3</sub>H</i>	4,429	1,378	1,347	0,228
<i>NCH...CNH</i>	7,764	4,794	1,084	0,307
<i>NCH...NCH</i>	4,521	2,090	1,329	0,638

\*Valores em kJ/mol

Ao analisar os resultados de *BSSE* apresentados através da *Tabela 3*, observa-se que a tendência de redução dos valores dos erros é bastante evidente, quando se aumenta o tamanho do conjunto de base, estando coerente com os resultados da literatura<sup>[38]</sup>. No entanto, deve-se ter cuidado ao avaliar a magnitude real destes valores, pois, tratam-se de valores de erros absolutos de energia. Portanto, com intuito de facilitar a análise da magnitude dos valores de *BSSE*, foram calculados os erros relativos dos *BSSE* associados ao valores de *DE* dos complexos estudados (*Tabela 4*).

*Tabela 4: Erro Relativo (%) Associado ao Valor do BSSE das Energias de Ligação de Hidrogênio \**

<b>Complexo</b>	<b>Erro % MP2/4-31G(d,p)</b>	<b>Erro % HF/4-31G(d,p)</b>	<b>Erro % HF/6-311G(d,p)</b>	<b>Erro % HF/cc-pVTZ</b>
<i>CNH...CNH</i>	22,13	18,13	5,171	0,897
<i>CNH...NCH</i>	14,99	7,441	6,152	2,834
<i>CNH...C<sub>3</sub>NH</i>	12,39	8,278	3,124	0,892
<i>CNH...NC<sub>3</sub>H</i>	13,70	6,949	6,401	2,843
<i>C<sub>3</sub>NH...CNH</i>	15,33	12,27	2,330	0,473
<i>C<sub>3</sub>NH...NCH</i>	10,56	4,241	3,823	0,701
<i>C<sub>3</sub>NH...C<sub>3</sub>NH</i>	<i>1,463</i>	<i>1,351</i>	<i>2,145</i>	<i>5,181</i>
<i>C<sub>3</sub>NH...NC<sub>3</sub>H</i>	9,273	3,732	3,742	0,654
<i>NCH...CNH</i>	28,87	22,35	6,538	1,924
<i>NCH...NCH</i>	19,72	10,18	6,865	3,559

\**Erro Relativo (%) = (BSSE/DE)x100*

*Tabela 5: Energias de Ligação de Hidrogênio Corrigidas \**

<b>Complexo</b>	<b>DE' MP2/4-31G(d,p)</b>	<b>DE' HF/4-31G(d,p)</b>	<b>DE' HF/6-311G(d,p)</b>	<b>DE' HF/cc-pVTZ</b>
<i>CNH...CNH</i>	30,371	23,013	21,653	22,312
<i>CNH...NCH</i>	28,77	24,412	24,226	23,533
<i>CNH...C<sub>3</sub>NH</i>	50,858	38,014	35,602	36,15
<i>CNH...NC<sub>3</sub>H</i>	29,393	23,924	23,091	22,928
<i>C<sub>3</sub>NH...CNH</i>	45,426	34,174	32,231	33,116
<i>C<sub>3</sub>NH...NCH</i>	41,769	35,757	35,502	35,132
<i>C<sub>3</sub>NH...C<sub>3</sub>NH</i>	<i>82,784</i>	<i>59,420</i>	<i>56,118</i>	<i>57,121</i>
<i>C<sub>3</sub>NH...NC<sub>3</sub>H</i>	43,331	35,573	34,62	34,836
<i>NCH...CNH</i>	19,126	16,656	15,501	15,698
<i>NCH...NCH</i>	18,413	18,434	18,003	17,289

\* *Valores em kJ/mol, onde, DE' = DE – BSSE*

Através da análise das estimativas de erros relativos, nota-se que há dois tipos de tendência de decaimento destes valores, quando se aumenta a qualidade do conjunto de base nos cálculos realizados: exponencial e não-exponencial. A partir desta constatação, os complexos estudados foram classificados em duas categorias distintas: a categoria de complexos, cujos valores de erros relativos de BSSE decaem exponencialmente (*Grupo*

I) e a categoria dos complexos em que os valores de erros relativos decaem não-exponencialmente (*Grupo II*).

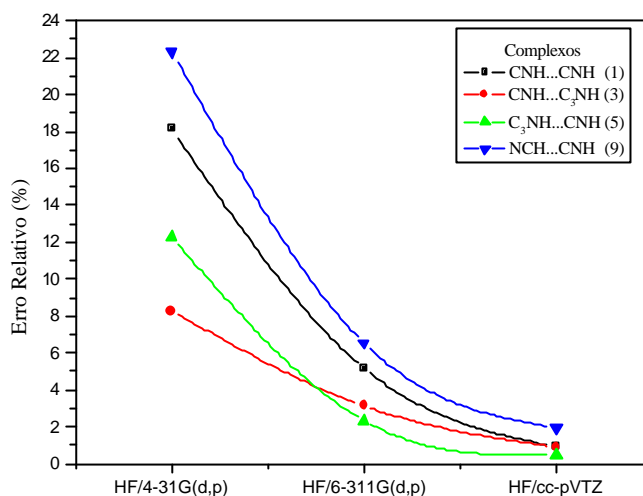


Figura 6: Gráfico do Comportamento dos Valores de BSSE Variando a Completitude do Conjunto de Base para os Complexos 1, 3, 5 e 9 (decaimento exponencial – Grupo I)

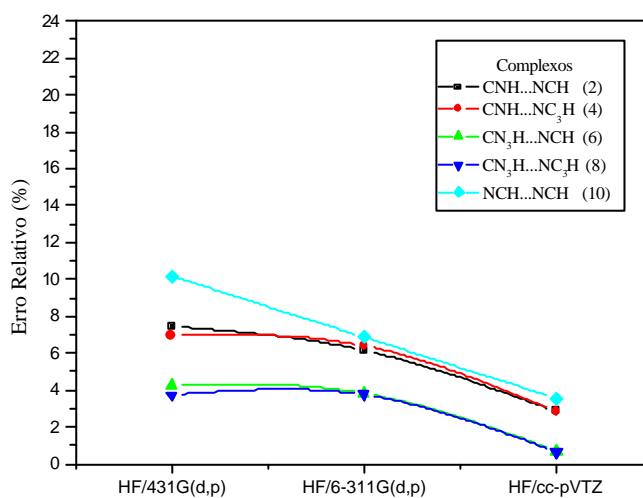


Figura 7: Gráfico do Comportamento dos Valores de BSSE Variando a Completitude do Conjunto de Base para os Complexos 2, 4, 6, 8 e 10 (decaimento não-exponencial – Grupo 2)

A única exceção quanto à classificação adotada, ocorre para o *complexo 7*, que ao invés de diminuir, aumentou significativamente os erros relativos dos BSSE,

associados à energia de formação ( $DE$ ) do complexo, com o aumento da completitude da base (*valores em azul nas Tabelas 2-4*).

Entretanto, deve ser ressaltado que, apesar dos erros relativos calculados para o complexo 7 ( $C_3NH...C_3NH$ ) aumentarem com a melhora na qualidade do conjunto de base, os valores absolutos das energias de formação do complexo diminuem com o aumento da completitude da base (ver valores em azul da Tabela 2).

Para os complexos 1, 3, 5 e 9 classificados como integrantes do Grupo I observa-se que os valores de erros relativos de  $DE$  tendem a decair exponencialmente quando aumenta-se a completitude do conjunto de base.

Já para os complexos do Grupo II, os valores de erros relativos de  $DE$  apresentam variações menos significativas com a mudança do conjunto de base nos cálculos, principalmente entre os níveis  $HF/4-31G(d,p)$  e  $HF/6-311G(d,p)$ .

Do ponto de vista estrutural, os dois tipos de comportamento estão diretamente relacionados com a estrutura química dos complexos.

Avaliando os complexos do Grupo I, observa-se que estes têm em comum receptores de próton  $CNH$  e  $CCCNH$ , ou seja, apresentam monômeros que formam as ligações de hidrogênio através de pares isolados do átomo de carbono terminal (*complexos 1, 3, 5, 7 e 9*).

Nos complexos do Grupo II, as ligações de hidrogênio são formadas através dos pares isolados do átomo de nitrogênio terminal dos monômeros receptores de prótons  $NCH$  e  $NCCCH$  (*complexos 2, 4, 6, 8 e 10*).

A partir destas constatações, conclui-se que os valores dos  $BSSE$ , calculados neste estudo, além de dependerem da natureza do conjunto de base utilizado, também são sensíveis ao tipo de estrutura química dos complexos de hidrogênio. Neste estudo, em particular, esta dependência estrutural dos valores de  $BSSE$ , está associada ao tipo de átomo do receptor de próton que forma a ligação de hidrogênio nos complexos, carbono ou nitrogênio terminal.

Do ponto de vista do nível de cálculo, avaliando-se os intervalos de erros relativos de  $DE$  em cada nível, constata-se que:

- Para cálculos  $MP2/4-31G(d,p)$ , os complexos menores (1, 2, 5, 9 e 10) em média, apresentam os erros mais significativos, principalmente nos complexos em que o monômero  $CNH$  é o receptor de próton (*complexos 1, 5 e 9*);



- Nos cálculos  $HF/4-31G(d,p)$  os erros mais significativos são observados também para os complexos menores onde o monômero  $CNH$  é o receptor de próton;
- De todos os níveis de cálculo, o  $HF/6-311G(d,p)$ , aparentemente é o menos sistemático, mas em média, os erros mais evidentes são para os complexos menores;
- Em cálculos  $HF/cc-pVTZ$ , os erros mais significativos, neste nível, são observados para os complexos em que o monômero  $NCH$  é o receptor de próton (*complexos 9 e 10*);
- O *complexo 7* ( $C_3NH...C_3NH$ ) por ter o comportamento diferenciado dos demais complexos, não foi considerado nesta e em outras avaliações anteriores;
- As constatações, destacadas acima, são apenas comparativas dentro dos intervalos dos erros relativos de cada nível de cálculo, e não entre os níveis.

### 4.1.2. Energias e Distâncias Intermoleculares nos Complexos de Hidrogênio.

Ao comparar os valores das distâncias intermoleculares de equilíbrio entre os monômeros (*Tabela 6*), com os valores de energia de ligação de hidrogênio corrigida ( $DE'$ ) dos complexos estudados (*Tabela 5*), constata-se que há uma tendência de proporcionalidade inversa entre os valores calculados, ou seja, quanto mais estável energeticamente é o complexo, menor a distância intermolecular entre os monômeros.

Confrontando os valores das distâncias intermoleculares ( $r$ ) com os valores dos erros relativos de  $DE$  dos complexos por nível de cálculo, observa-se que nos níveis  $MP2/4-31G(d,p)$  e  $HF/4-31G(d,p)$ , os quais apresentam os maiores valores de  $BSSE$ , as distâncias intermoleculares calculadas para cada complexo são significativamente menores do que as distâncias intermoleculares calculadas nos níveis  $HF/6-311G(d,p)$  e  $HF/cc-pVTZ$ .

De forma geral, estes resultados sugerem que o  $BSSE$ , na descrição da função de onda de cada complexo, propaga erros na otimização de geometria do sistema, de maneira que, em média, o comprimento da ligação de hidrogênio dos complexos seja subestimado.

Porém, para cálculos com conjuntos de base maiores essa tendência é minimizada, devida à magnitude do  $BSSE$  não ser suficiente para propagar erros significativos nas otimizações de geometria dos complexos. Basta observar os valores de distância intermolecular dos complexos, mostrados na *Tabela 6*, para perceber que as

distâncias intermoleculares calculadas no nível *HF/6-311G(d,p)* são, em média, muito próximos dos valores calculados no nível *HF/cc-pVTZ*.

Relacionando os valores dos comprimentos de ligação de hidrogênio, em função de *DE'* dos complexos (*Figura 8*), observa-se, nitidamente, uma separação na distribuição dos pontos em duas curvas, que tendem a decair de maneira exponencial, com o aumento dos valores de *DE'*, em todos os níveis de cálculos realizados. Verifica-se, também, que o caráter de decaimento exponencial torna-se mais acentuado, quando se aumenta a completitude do conjunto de base.

O comportamento destas distribuições está diretamente relacionado com a relação existente entre a estrutura química e a energia de formação dos complexos. Como observado, na seção anterior, tanto as estimativas de *DE'* quanto as estimativas dos *BSSE* apresentaram duas tendências de comportamento diferentes, uma associada aos complexos do *Grupo I* e a outra associada aos complexos do *Grupo II*.

Portanto, o perfil das duas curvas de distâncias intermoleculares versus valores de *DE'*, mostra que essas curvas são relativas aos comportamentos associados às duas relações existentes de *DE'* com as estruturas químicas dos complexos. Uma das relações está associada a complexos do *Grupo I* (pontos em *preto* nos gráficos da *Figura 8*) e a outra associada a complexos do *Grupo II* (pontos em *vermelho* nos gráficos da *Figura 8*).

Tabela 6: Distâncias Intermoleculares\* (*r*) dos Complexos de Hidrogênio na Geometria de Equilíbrio

Complexo	<i>r</i> MP2/4-31G(d,p)	<i>r</i> HF/4-31G(d,p)	<i>r</i> HF/6-311G(d,p)	<i>r</i> HF/cc-pVTZ
CNH...CNH	2,070	2,208	2,272	2,255
CNH...NCH	1,993	2,099	2,104	2,101
CNH...C <sub>3</sub> NH	1,950	2,104	2,144	2,140
CNH...NC <sub>3</sub> H	1,985	2,104	2,108	2,104
C <sub>3</sub> NH...CNH	1,931	2,088	2,132	2,119
C <sub>3</sub> NH...NCH	1,864	1,985	1,980	1,970
C <sub>3</sub> NH...C <sub>3</sub> NH	1,750	1,952	1,976	1,976
C <sub>3</sub> NH...NC <sub>3</sub> H	1,750	1,985	1,979	1,965
NCH...CNH	2,308	2,419	2,537	2,522
NCH...NCH	2,217	2,292	2,321	2,337

\*Valores em Å

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

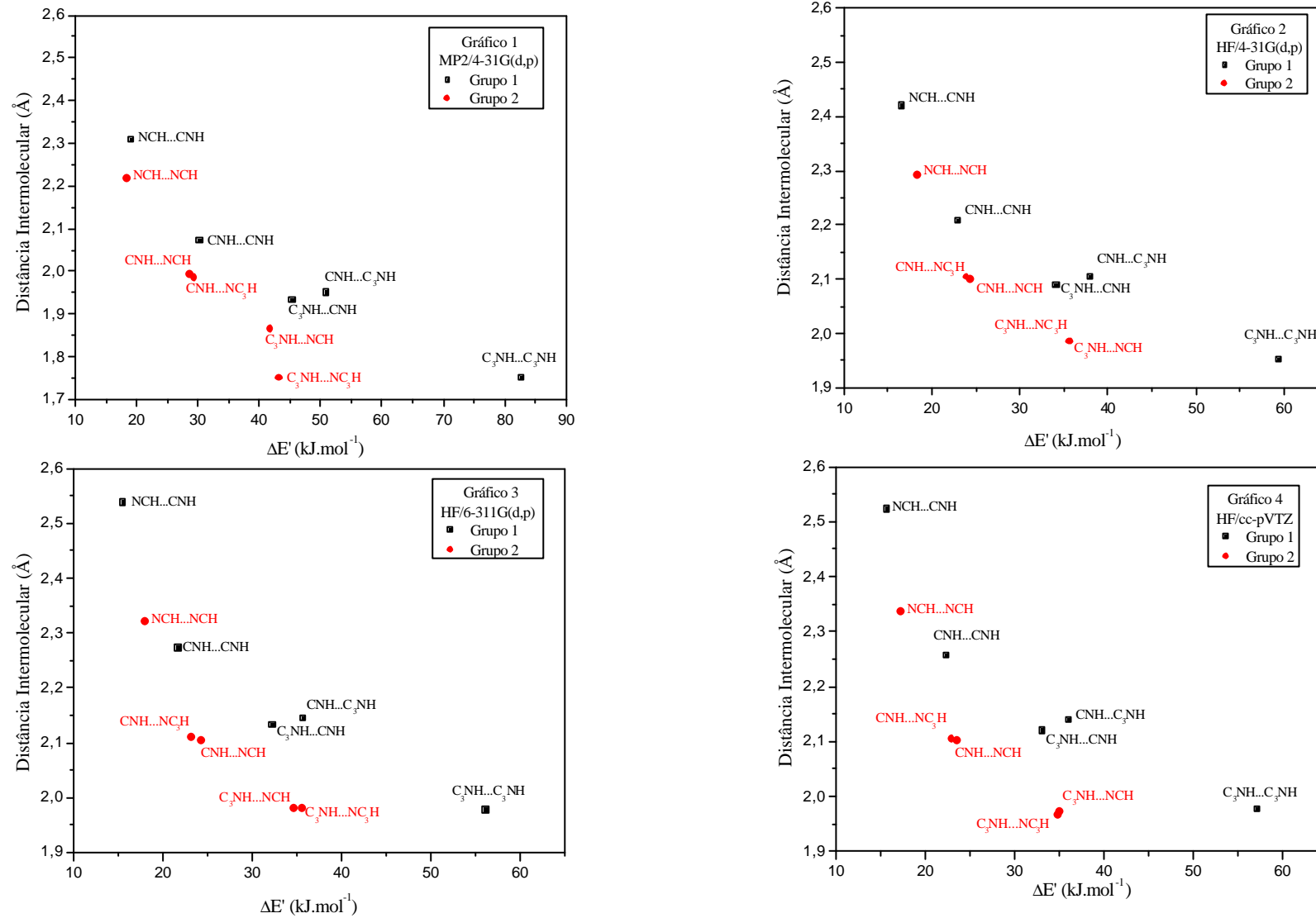


Figura 8: Gráficos (1-4) da Distribuição dos Valores dos Comprimentos de Ligação de Hidrogênio em Função de  $\Delta E'$  dos Complexos.

#### 4.1.3. Energias de Formação, Estimativa de Carga Transferida e Análise de Eficiência da Contribuição Eletrônica na Propagação de Transferência de Carga nos Complexos de Hidrogênio.

As estimativas de cargas transferidas entre monômeros para todos os complexos na geometria de equilíbrio, foram obtidas em termos de cargas corrigidas, através da análise populacional de cargas atômicas baseada no modelo  $CCFOM^{[25]}$ , descrito nas seções 1.3.1 e 3.2.3.

A eficiência da contribuição eletrônica na transferência de carga foi estimada, para cada complexo, através dos cálculos de elementos de matriz não-diagonais das funções de Green, para o sistema reduzido a dois níveis representativos dos complexos, descrito na seção 3.2.4.

Estes dois tipos de estimativas de magnitude de transferência de carga foram confrontados com os valores de energia de formação de cada complexo, de forma a encontrar possíveis correlações. Nas tabelas 7 e 8 são apresentados os valores das estimativas de cada um dos dois métodos, para cada complexo na geometria de equilíbrio, nos níveis de cálculo  $MP2/4-31G(d,p)$ ,  $HF/4-31G(d,p)$ ,  $HF/6-311G(d,p)$  e  $HF/cc-pVTZ$ .

Tabela 7: Estimativas de Carga Corrigida Transferida\* ( $Dq^{corr}$ ) entre os Monômeros dos Complexos de Hidrogênio na Geometria de Equilíbrio

Complexo	$Dq^{corr}$ MP2/4-31G(d,p)	$Dq^{corr}$ HF/4-31G(d,p)	$Dq^{corr}$ HF/6-311G(d,p)	$Dq^{corr}$ HF/cc-pVTZ
CNH...CNH	0,0902	0,0718	0,0588	0,0637
CNH...NCH	0,0482	0,0484	0,0483	0,0541
CNH...C <sub>3</sub> NH	0,131	0,0949	0,0876	0,0922
CNH...NC <sub>3</sub> H	0,0635	0,0478	0,0492	0,0547
C <sub>3</sub> NH...CNH	0,132	0,0966	0,0818	0,0875
C <sub>3</sub> NH...NCH	0,0884	0,0655	0,0660	0,0745
C <sub>3</sub> NH...C <sub>3</sub> NH	0,2050	0,0920	0,0887	0,0910
C <sub>3</sub> NH...NC <sub>3</sub> H	0,0904	0,0656	0,0681	0,0767
NCH...CNH	0,0525	0,0532	0,0372	0,0404
NCH...NCH	0,0350	0,0366	0,0334	0,0366

\* Valores em Unidade de Carga (e).

Tabela 8: Estimativas de Eficiência da Contribuição Eletrônica na Transferência de Carga\* ( $G_{DA}$ ) entre os Monômeros dos Complexos de Hidrogênio na Geometria de Equilíbrio.

Complexo	$G_{DA}$ MP2/4-31G(d,p)	$G_{DA}$ HF/4-31G(d,p)	$G_{DA}$ HF/6-311G(d,p)	$G_{DA}$ HF/cc-pVTZ
CNH...CNH	0,3537	0,3062	0,2441	0,2653
CNH...NCH	0,2435	0,2128	0,1836	0,1836
CNH...C <sub>3</sub> NH	0,4040	0,3991	0,3435	0,3478
CNH...NC <sub>3</sub> H	0,2452	0,2104	0,1803	0,1818
C <sub>3</sub> NH...CNH	0,4490	0,3656	0,3233	0,3384
C <sub>3</sub> NH...NCH	0,3118	0,2568	0,2328	0,2390
C <sub>3</sub> NH...C <sub>3</sub> NH	0,6601	0,4878	0,4466	0,4519
C <sub>3</sub> NH...NC <sub>3</sub> H	0,3172	0,2562	0,2322	0,2408
NCH...CNH	0,3357	0,2911	0,2151	0,2334
NCH...NCH	0,2216	0,2028	0,1652	0,1616

\* Valores em ( $E_h^{-1}$ ).

Observando o comportamento das variações das estimativas, realizadas pelos dois métodos, constata-se que, igualmente ao caso das estimativas das distâncias intermoleculares entre os monômeros, a distribuição dos valores destas estimativas em função de  $DE'$  dos complexos, apresenta dois níveis de relação, referentes às estruturas químicas dos complexos dos Grupos I e II (Figuras 9 e 10). Em outros termos, relações referentes a comportamentos relacionados ao tipo de ligação de hidrogênio nos complexos do Grupo I (complexos com receptores de próton CNH e CCCNH) e do Grupo II (complexos com receptores de próton NCH e NCCCH).

Analisando os resultados por tipo de relação existente entre  $DE'$  e  $Dq^{corr}$  e,  $DE'$  e  $G_{DA}$ , para os grupos I e II de complexos, observa-se que as estimativas de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$  apresentam razoáveis níveis de correlação com  $DE'$ , tanto para valores de  $DE'$  dos complexos do Grupo I, quanto para valores de  $DE'$  dos complexos do Grupo II.

Outro aspecto importante, com relação ao comportamento de  $DE'$ , deve-se a verificação de que, os maiores valores  $DE'$  correspondem aos complexos de hidrogênio cuja transferência de carga é mais acentuada, sendo este comportamento observado em todos os níveis de cálculos realizados.

Individualmente, as correlações observadas entre  $Dq^{corr}$  e  $DE'$  para complexos do Grupo I tendem a aumentar com o aumento da qualidade do conjunto de base, porém, sem incluir o complexo 7, pois, a sua inclusão nos cálculos dos coeficientes, conduz a perda de correlação para os resultados em nível HF (ver valores em azul nos gráficos 6, 7 e 8 da Figura 9). Já, para o resultado de correlação em nível MP2/4-31G(d,p), a inclusão do complexo 7 aumenta o valor da correlação (valor em azul no gráfico 5 da Figura 9) em relação ao valor de correlação calculado sem incluí-lo (valor em preto no gráfico 5 da Figura 9).

Este comportamento das correlações entre  $Dq^{corr}$  e  $DE'$  para os complexos do Grupo I, sugerem que as cargas corrigidas, obtidas através do formalismo dos tensores polares atômicos (TPA), são também dependentes dos BSSE associados à função de onda dos complexos. Esta constatação deve-se aos comportamentos dos valores de  $Dq^{corr}$  para o complexo 7, que mostraram-se fora dos padrões observados para os demais complexos. Como mostrado na seção 4.1.1, os comportamentos dos valores de BSSE para o complexo 7, também mostraram-se fora dos padrões observados para os demais complexos.

No entanto, ao analisar a distribuição dos valores  $Dq^{corr}$  em função  $DE'$ , para os dois grupos de complexos, notou-se que para os resultados em nível HF, os valores de  $Dq^{corr}$  do complexo 7 apresentou uma tendência de comportamento análoga à tendência de comportamento observado para os valores de  $Dq^{corr}$  dos complexos do Grupo II.

Mesmo assim, calculando-se novos valores de correlação entre  $Dq^{corr}$  e  $DE'$  para os complexos do Grupo II, incluindo o complexo 7, notou-se razoáveis níveis de correlação entre  $Dq^{corr}$  e  $DE'$  em nível HF (ver valores em verde nos gráficos 6, 7 e 8 da Figura 9), porém, estes níveis de correlação diminuíram com o aumento da completitude do conjunto de base.

Além disso, este comportamento correlacionado entre os valores de  $Dq^{corr}$  do complexo 7 e os valores de  $Dq^{corr}$  dos complexos integrantes dos Grupo II não é reproduzido em nível MP2/4-31G(d,p), portanto, esta tendência observada, deve-se mais, aos efeitos de propagação dos BSSE sobre os valores de  $Dq^{corr}$ , do que a um padrão de comportamento, principalmente, se forem considerados outros parâmetros,

como o padrão de comportamento entre  $G_{DA}$  em função de  $DE'$  (*Figura 10*) para o *complexo 7*.

Para o *Grupo II*, o comportamento dos valores de correlação entre  $Dq^{corr}$  e  $DE'$ , não seguiu o mesmo padrão observado para o *Grupo I*, pois, mostrou-se oscilante com o aumento da completitude do conjunto de base para os cálculos em nível *HF*.

Com referência às correlações observadas entre  $G_{DA}$  e  $DE'$ , para os dois grupos de complexos, observa-se que, quando é aumentada a completitude da base, aumenta-se o valor do coeficiente de correlação entre  $G_{DA}$  e  $DE'$ . Isto sugere que, também há propagação de erros devida aos *BSSSE*, que compromete a exatidão dos valores de  $G_{DA}$  calculados.

Analisando o comportamento dos valores de  $Dq^{corr}$  em função de  $G_{DA}$  (*Figura 11*), observou-se que existe razoáveis níveis de correlação entre os valores de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$ , para os dois grupos de complexos. Porém, verificou-se que, além do *complexo 7* apresentar um comportamento independente dos dois grupos, o *complexo 10* também tende a apresentar um comportamento diferenciado dos demais complexos do *Grupo II*. No entanto, esta tendência é atenuada, a medida que aumenta-se a completitude do conjunto de base empregado.

Devido ao comportamento diferenciado dos *complexos 7* e *10*, em nível de cálculo *HF*, calculou-se para cada grupo de complexos, dois coeficientes de correlação linear para os valores de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$ , sendo o primeiro, calculado sem incluir o complexo diferenciado (valores em *preto* nos gráficos *14-16* da *Figura 11*) e o segundo, calculado incluindo o complexo diferenciado (valores em *azul* nos gráficos *14-16* da *Figura 11*).

Observando os valores dos coeficientes de correlação calculados, em que incluem os complexos diferenciados em cada grupo, verifica-se que o comportamento do *complexo 10* tende lentamente ao padrão de comportamento dos demais complexos do *Grupo II*, quando aumenta-se a completitude da base, indicando, conseqüentemente, menor interferência dos *BSSSE* sobre a otimização de geometria deste complexo.

Já para o *complexo 7*, a inclusão dos seus valores de  $Dq^{corr}$  em função de  $G_{DA}$  nos cálculos dos coeficientes de correlação, observa-se que, realmente o *complexo 7* tende a um padrão de comportamento independente dos demais complexos do *Grupo I*,

pois, a sua inclusão ocasiona a ocorrência de valores de extremamente baixos para os coeficientes calculados. Além disso, verifica-se também que, mesmo melhorando o conjunto de base empregado, os resultados dos coeficientes de correlação variam de forma oscilante quando aumenta-se a completitude do conjunto de base, reforçando o caráter de comportamento independente do *complexo 7*, em relação ao comportamento dos complexos do *Grupo I*.

Em suma, observando todas as correlações encontradas, pode-se especular que tanto as estimativas de  $Dq^{corr}$  quanto as estimativas de  $G_{DA}$ , servem para estimar de forma qualitativa, e apenas para cada grupo, a ordem crescente ou decrescente da estabilidade energética dos complexos, e que a qualidade desta estimativa depende diretamente dos *BSSE*.



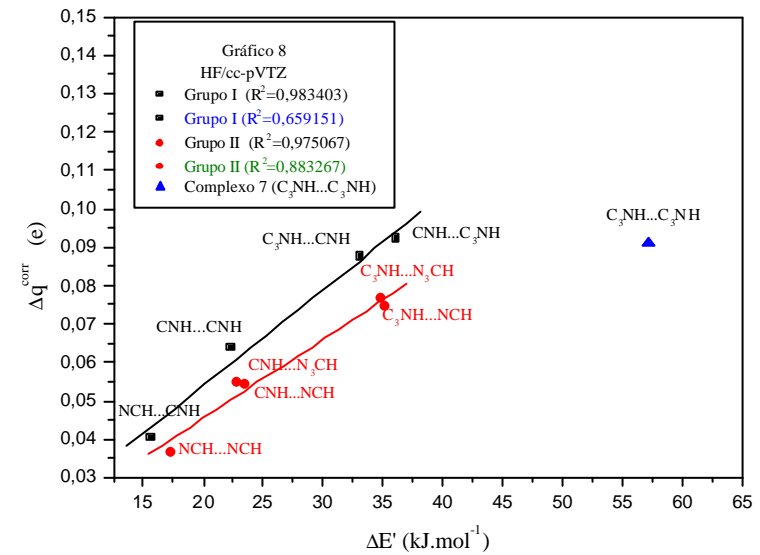
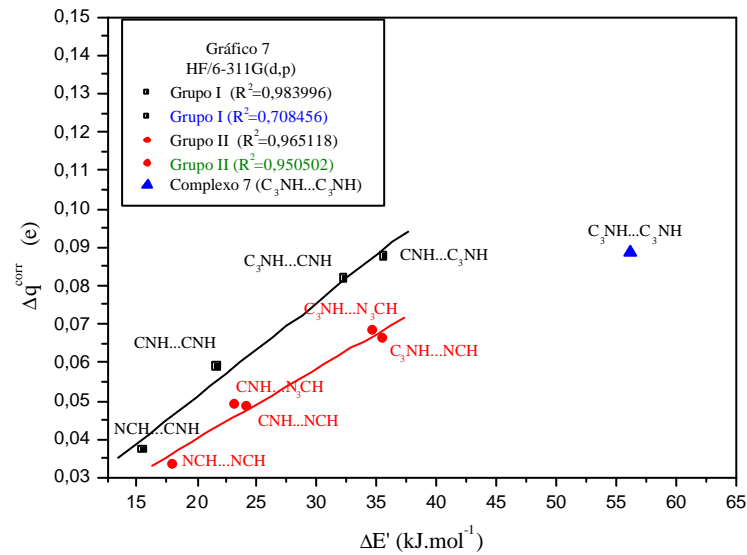
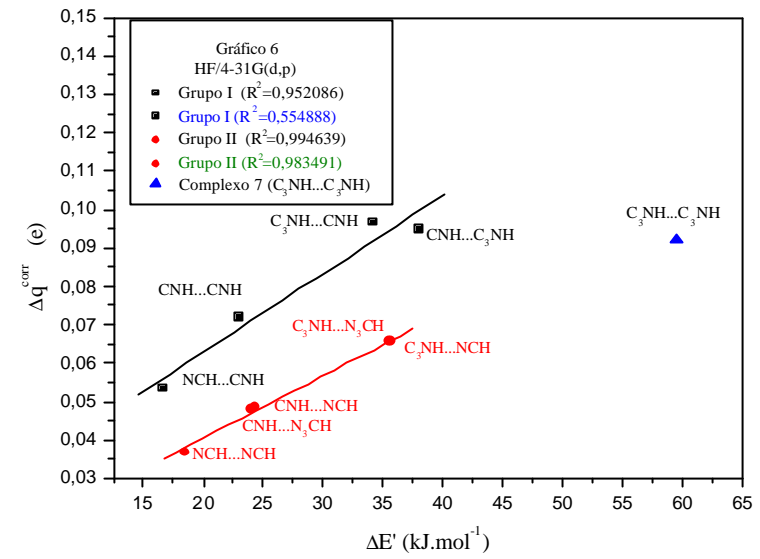
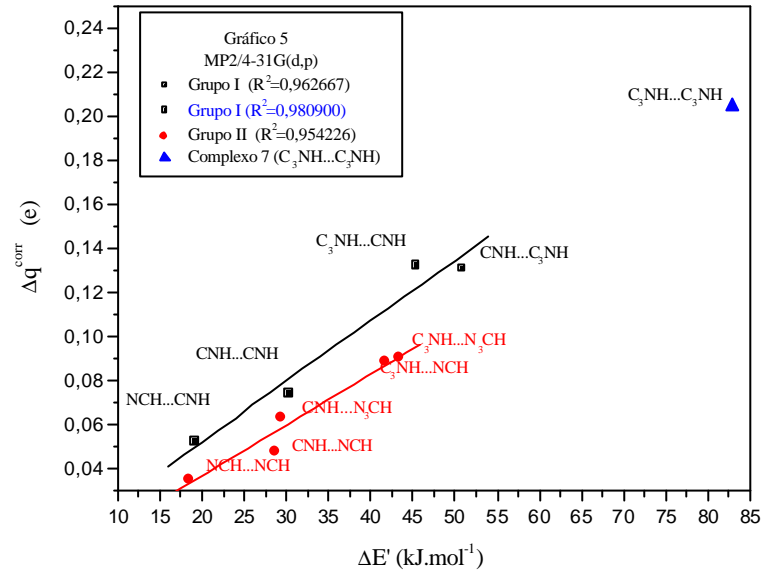


Figura 9: Gráficos (5-8) da Distribuição dos Valores das Estimativas  $Dq^{corr}$  em Função de  $DE'$  dos Complexos (valores em azul e verde indicam a inclusão do complexo 7 no referido grupo)

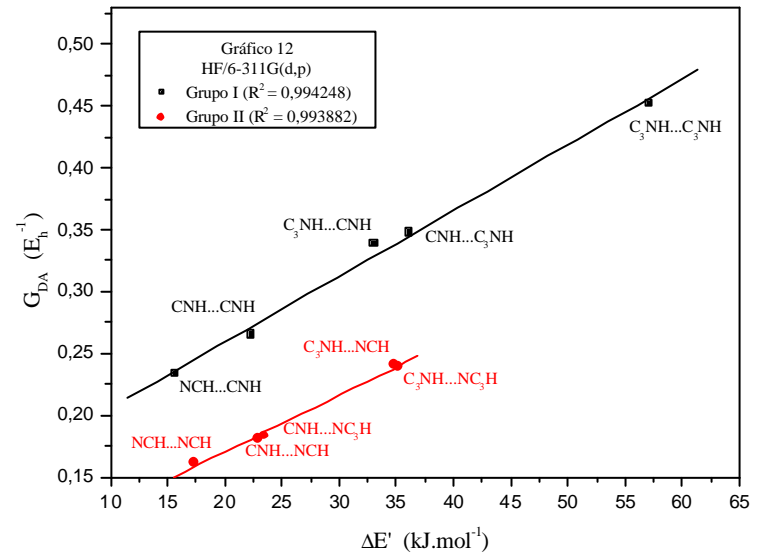
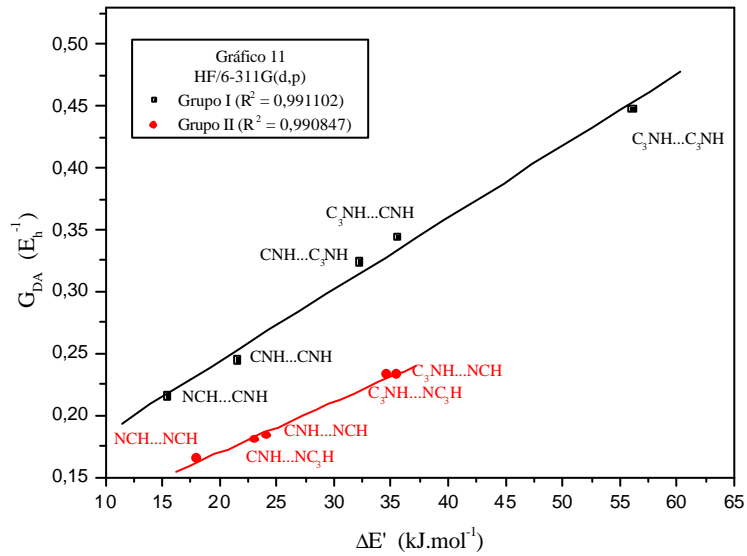
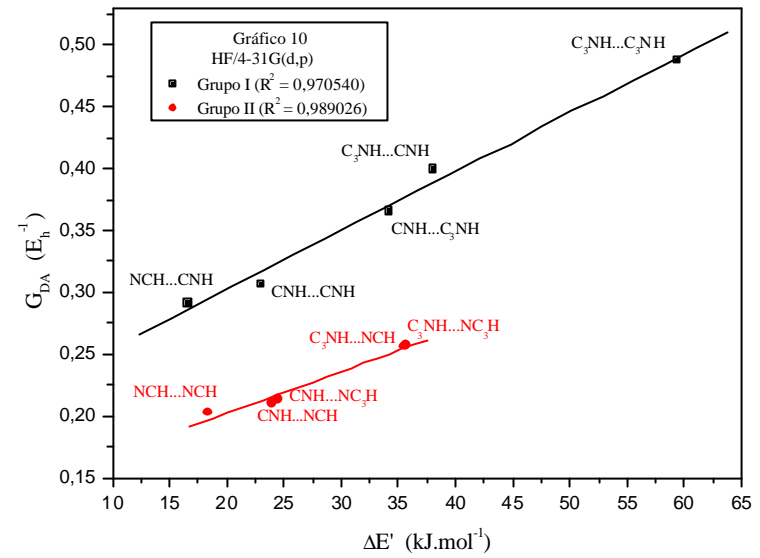
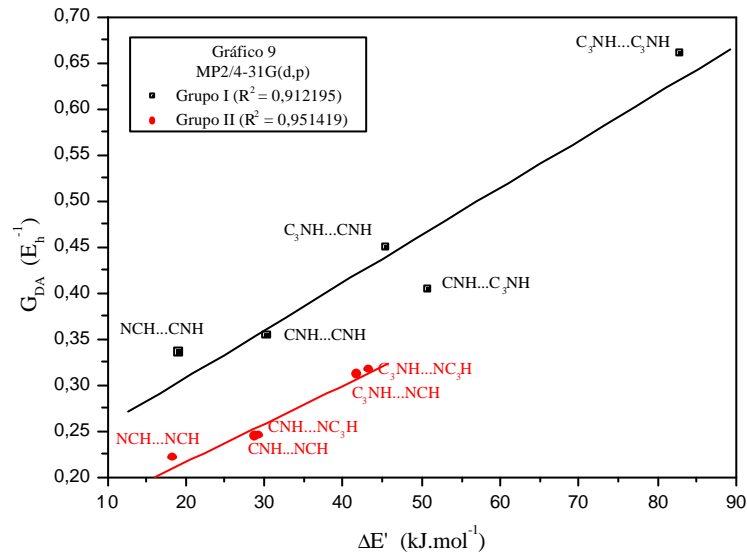


Figura 10: Gráficos (9-12) da Distribuição dos Valores das Estimativas  $G_{DA}$  em Função de  $\Delta E'$  dos Complexos

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

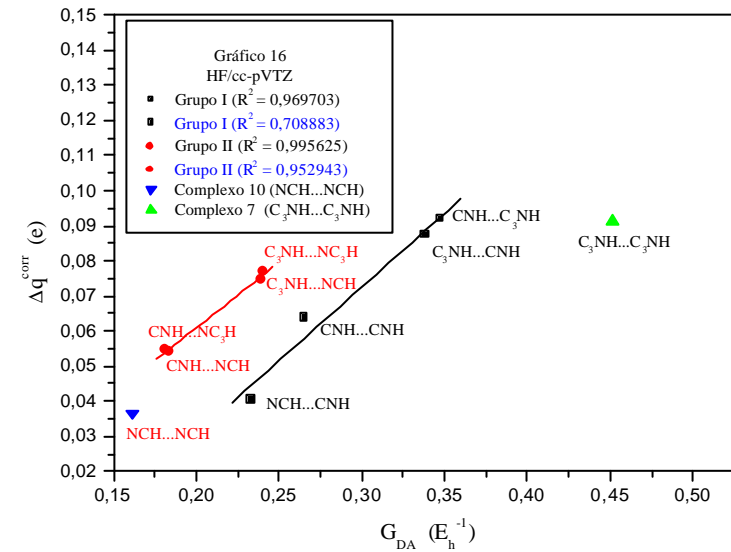
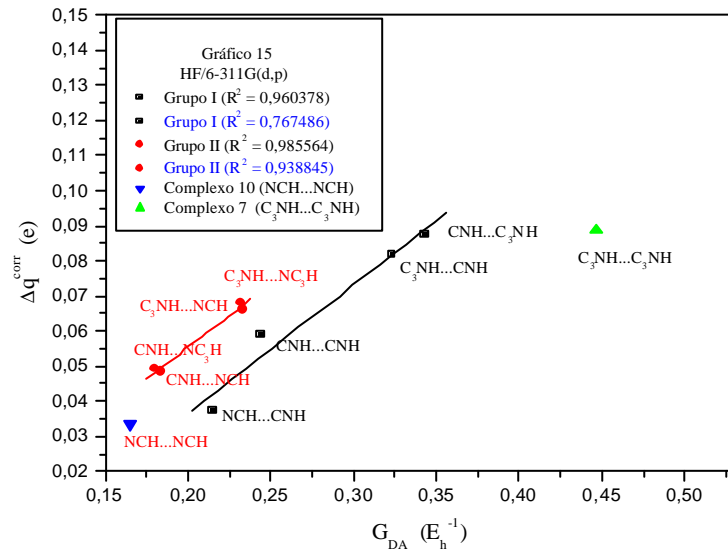
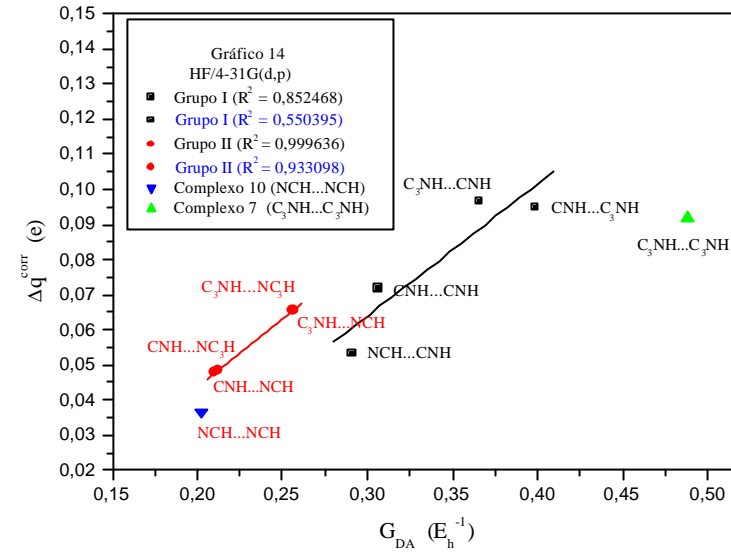
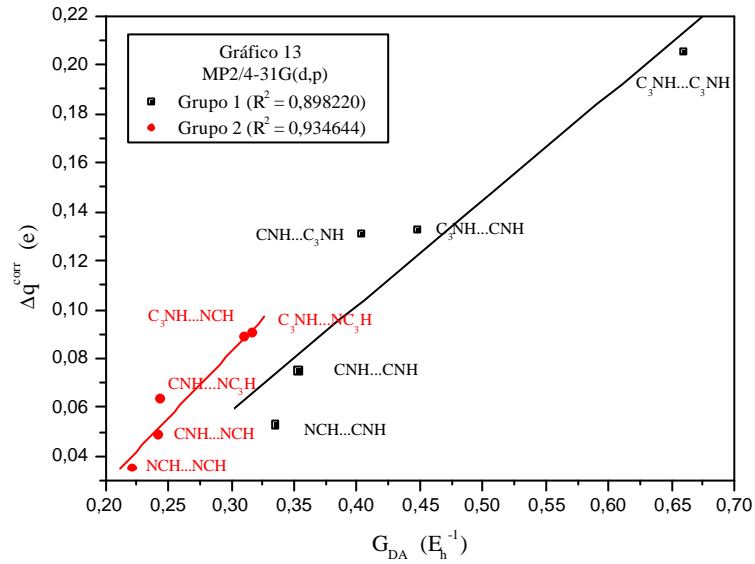


Figura 11: Gráficos (13-16) da Distribuição dos Valores das Estimativas de  $\Delta q^{corr}$  em Função de  $G_{DA}$  dos Complexos (valores em azul indicam a inclusão do complexo 7 no Grupo I e do complexo 10 no Grupo II)

## 4.2. Análise do Comportamento da Formação dos Complexos de Ligação de Hidrogênio Variando a Distância Intermolecular.

### 4.2.1. O Erro da Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nos Cálculos de Energia dos Complexos Variando a Distância Intermolecular.

A análise do comportamento dos valores dos BSSE associados a energia de estabilização ( $DE$ ) dos complexos, foi realizada somente para os complexos menores (1, 2, 9 e 10), com intuito de avaliar a variação dos erros à medida em que aumenta-se as distâncias intermoleculares dos monômeros nos complexos.

Usualmente, este tipo de estimativa é realizado apenas para complexos na geometria de equilíbrio. No entanto, o objetivo desta verificação é de tentar constatar os efeitos dos erros da superposição do conjunto base na formação das ligações de hidrogênio, ou seja, verificar o comportamento dos BSSE sobre o cálculo de energia, otimizando-se a geometria dos complexos, variando a distância intermolecular entre os monômeros.

Os resultados encontram-se tabelados no *apêndice C*, porém a análise gráfica (*Figura 12*) do comportamento das variações dos valores dos erros relativos das energias de interação entre os monômeros ( $DE_i$ ), devidos ao BSSE, permite observar que, nos níveis  $HF/4-31G(d,p)$  e  $MP2/4-31G(d,p)$  os valores relativos de BSSE diminuem significativamente com o aumento da distância intermolecular.

Para o nível  $HF/6-311G(d,p)$ , observa-se que a tendência inicial é de diminuição dos valores dos erros relativos de  $DE_i$ , mas para valores intermediários de distância intermolecular, praticamente permanece constante, voltando a decrescer para distâncias maiores. Já para o nível  $HF/cc-pVTZ$ , a variação dos valores de erros relativos de  $DE_i$  é mínima, diminuindo suavemente para distâncias intermoleculares maiores.

Para distâncias maiores, os valores dos erros relativos de  $DE_i$  referentes aos cálculos nos níveis  $HF/4-31G(d,p)$ ,  $MP2/4-31G(d,p)$  e  $HF/6-311G(d,p)$ , tendem a convergir para os valores obtidos no nível  $HF/cc-pVTZ$ .

Convém ressaltar que, o termo “energia de formação”, só faz sentido na geometria de equilíbrio, portanto, em situações onde as distâncias intermoleculares entre monômeros são maiores do que a distância de equilíbrio, utilizou-se o termo: “energia de interação entre os monômeros”.

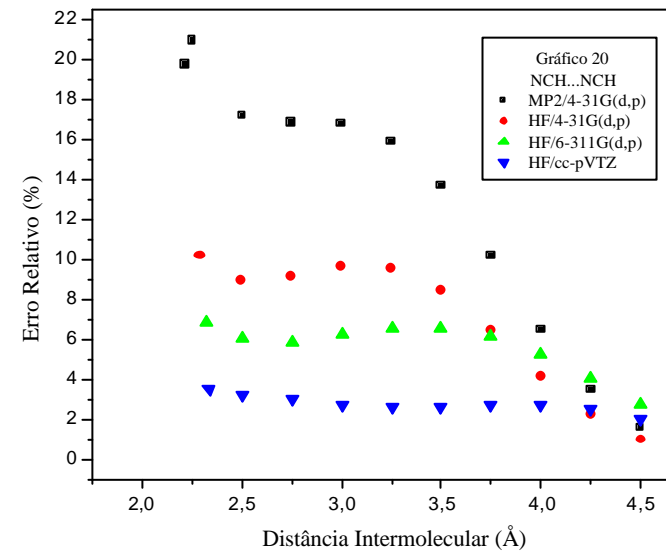
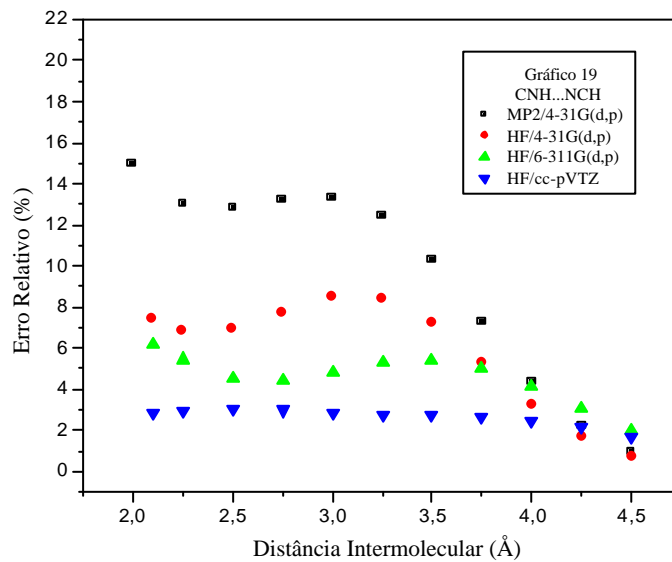
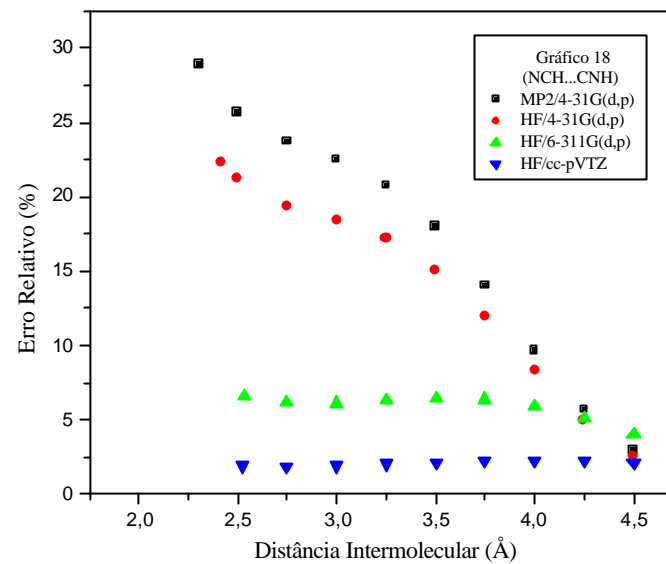
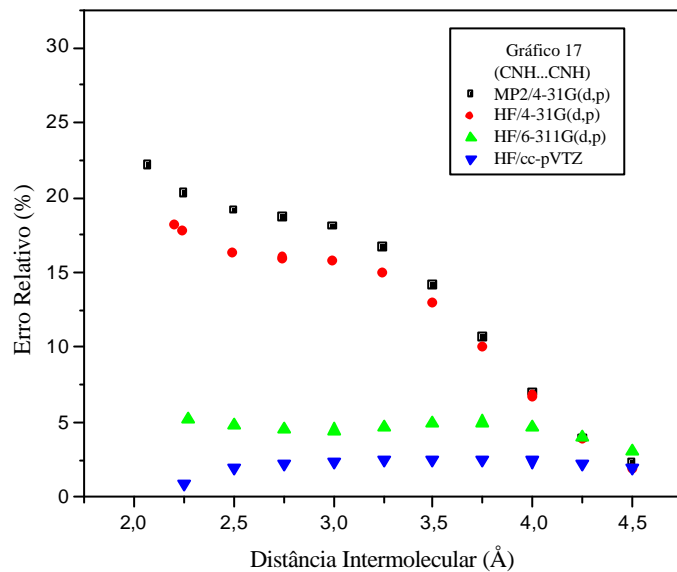


Figura 12: Gráficos (17-20) do Comportamento dos Valores dos Erros Relativos de  $DE_i$  Variando a Distância Intermolecular dos Complexos 1, 9, 2 e 10

#### 4.2.2. Níveis de Correlação entre as Estimativas de $Dq^{corr}$ e $G_{DA}$ na Formação dos Complexos de Hidrogênio.

Cálculos de elementos de matriz não-diagonais da função de Green ( $G_{ij}$ ), em estudos de eficiência de propagação através das ligações de pontes químicas para processos transferência eletrônica<sup>[36]</sup>, demonstram que o comportamento de decaimento da eficiência de transferência de elétrons com o aumento da distância é exponencial de primeira ordem.

Observando os resultados obtidos através das estimativas de carga corrigida transferida ( $Dq^{corr}$ ) entre os monômeros dos complexos, verifica-se que a tendência de decaimento da quantidade de carga corrigida transferida também é exponencial (Figura 13).

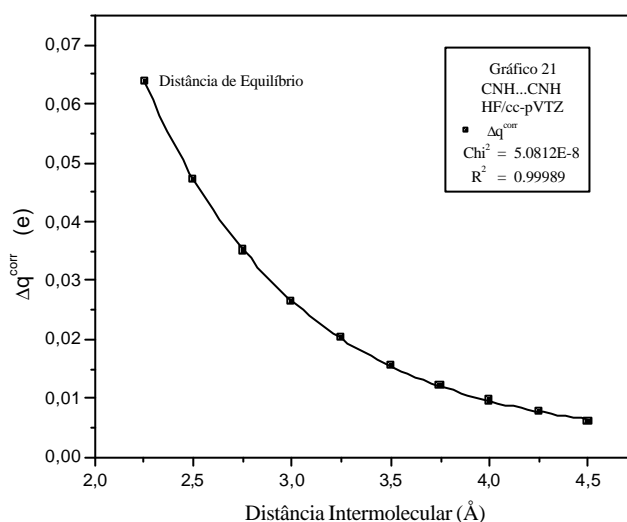


Figura 13: Gráfico do Decaimento Exponencial de Primeira Ordem dos Valores de  $Dq^{corr}$  Calculados no Nível HF/cc-pVTZ em Função da Variação da Distância Intermolecular do Complexo 1.

O comportamento dos valores de  $Dq^{corr}$ , quando comparado com o comportamento dos valores de  $G_{DA}$  calculados (seção 4.2.3 - gráfico 27 da Figura 16), no mesmo nível de cálculo, HF/cc-pVTZ, observa-se que há um razoável nível de concordância entre os dois comportamentos.

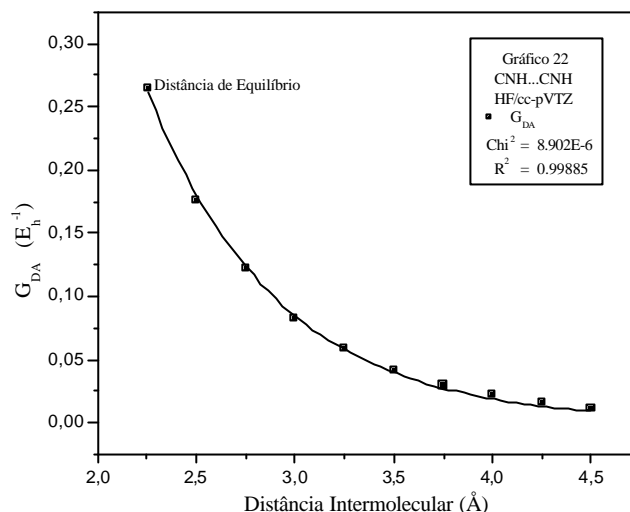


Figura 14: Gráfico do Decaimento Exponencial de Primeira Ordem dos Valores de  $G_{DA}$  Calculados no Nível HF/cc-pVTZ em Função da Variação da Distância Intermolecular do Complexo 1.

Para os outros complexos estudados, os comportamentos dos valores das estimativas realizadas através dos dois métodos, são semelhantes aos comportamentos observados através dos gráficos das Figuras 13 e 14. Os resultados das estimativas de carga transferida, e dos elementos de matriz  $G_{DA}$ , encontram-se tabelados no apêndice D para os complexos 1, 2, 9 e 10, e no apêndice E para os demais complexos.

Para cada complexo, foram calculadas as taxas de decaimento exponencial dos valores de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$  em função do aumento da distância intermoleculares entre os monômeros dos complexos, para todos os níveis de cálculos realizados (tabela 9). Estas taxas são calculadas a partir da expressão de ajuste da curva de decaimento exponencial de primeira ordem, de acordo com a expressão abaixo:

$$taxa = -\frac{r}{\ln\left(\frac{\Gamma}{A}\right)} \quad (52)$$

onde:

- $r$  é a distância intermolecular entre os monômeros dos complexos;
- $G$  é o valor da estimativa de  $Dq^{corr}$  ou  $G_{DA}$  correspondente ao valor de  $r$ ;
- $A$  é o fator pré-exponencial da equação de ajuste.

Observando os valores das taxas de decaimento exponencial obtidas para os dois métodos, constata-se novamente uma razoável concordância no comportamento dos valores calculados de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$ , quando varia-se a distância intermolecular dos complexos.

Baseando-se nos níveis de concordância observados para os cálculos de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$  variando-se a distância intermolecular entre os monômeros dos complexos, foram realizadas também estimativas dos coeficientes de correlação entre os dois métodos (tabela 10).

Através das estimativas dos coeficientes de correlação por nível de cálculo e teoria, observa-se que, na ampla maioria dos resultados, os coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ) são elevados para todos os complexos, indicando razoáveis níveis de correlação entre as duas metodologias.

*Tabela 9: Taxas de Decaimento Exponencial Calculadas para Valores de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$  Variando a Distância Intermolecular ( $r$ ) dos Complexos*

Nível Complexo	MP2/4-31G(d,p)		HF/4-31G(d,p)		HF/6-311G(d,p)		HF/cc-pVTZ	
	$t(Dq)$	$t(G_{DA})$	$t(Dq)$	$t(G_{DA})$	$t(Dq)$	$t(G_{DA})$	$t(Dq)$	$t(G_{DA})$
CNH...CNH	0,76938	0,76319	0,66610	0,74954	0,69265	0,64281	0,68181	0,65924
CNH...NCH	0,77065	0,71532	0,65877	0,69653	0,68778	0,65012	0,67815	0,61745
CNH...C <sub>3</sub> NH	0,81126	0,74966	0,69911	0,77575	0,71007	0,67358	0,67479	0,65374
CNH...NC <sub>3</sub> H	0,67773	0,71312	0,66797	0,69689	0,68769	0,64739	0,68809	0,61988
C <sub>3</sub> NH...CNH	0,76494	0,77906	0,67470	0,78348	0,70234	0,68881	0,69753	0,68098
C <sub>3</sub> NH...NCH	0,75447	0,71065	0,65673	0,72432	0,68274	0,65939	0,68158	0,62657
C <sub>3</sub> NH...C <sub>3</sub> NH	0,78742	0,78682	0,73231	0,81112	0,70740	0,70340	0,69358	0,68537
C <sub>3</sub> NH...NC <sub>3</sub> H	0,76768	0,70845	0,72611	0,71794	0,68638	0,65779	0,68548	0,62839
NCH...CNH	0,65661	0,65661	0,64543	0,75789	0,69737	0,60663	0,68574	0,58962
NCH...NCH	0,66635	0,73606	0,65497	0,71475	0,70577	0,63380	0,63921	0,59636



Tabela 10: Coeficientes de Correlação entre as Estimativas de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$  Variando a Distância Intermolecular ( $r$ ) dos Complexos.

Complexo	$R^2$			
	MP2/4-31G(d,p)	HF/4-31G(d,p)	HF/6-311G(d,p)	HF/cc-pVTZ
CNH...CNH	0,999723	0,999968	0,993292	0,992812
CNH...NCH	0,999871	0,999676	0,993263	0,989341
CNH...C <sub>3</sub> NH	0,999788	0,999970	0,992621	0,995115
CNH...NC <sub>3</sub> H	0,999850	0,999975	0,992707	0,988432
C <sub>3</sub> NH...CNH	0,999150	0,999745	0,995168	0,995592
C <sub>3</sub> NH...NCH	0,999698	0,999969	0,994863	0,989935
C <sub>3</sub> NH...C <sub>3</sub> NH	0,999016	0,999748	0,995550	0,996180
C <sub>3</sub> NH...NC <sub>3</sub> H	0,999817	0,999977	0,993724	0,989541
NCH...CNH	0,999464	0,999914	0,992741	0,992992
NCH...NCH	0,999934	0,999823	0,996037	0,992625

#### 4.2.3. Análise do Comportamento das Estimativas de Cargas Transferidas, Calculadas Através das Análises: Populacional de Mülliken, NBO, CHELPG e TPAG, Variando a Distância.

Devido aos comportamentos observados para as estimativas tanto de  $Dq^{corr}$ , quanto de  $G_{DA}$ , variando a distância intermolecular ( $r$ ), serem idênticos para todos os complexos estudados, nesta seção, em particular, optou-se em realizar cálculos das estimativas de carga transferida, obtidas através de outras análises populacionais de carga, somente para os complexos menores (1, 2, 9 e 10).

O principal objetivo desta seção consiste em verificar se o comportamento de decaimento exponencial com o aumento da distância intermolecular dos complexos, observado para  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$ , também é reproduzível em outras análises populacionais de carga.

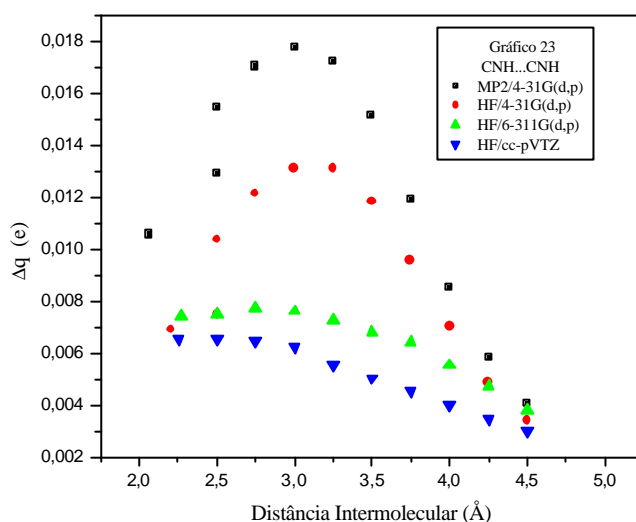
Os resultados das estimativas de  $Dq$  na formação dos complexos, calculadas através dos demais métodos de análise populacionais de carga, encontram-se também tabelados no apêndice D.

Observando os comportamentos das estimativas de carga transferida, obtidas através das análises populacionais de carga estudadas, verifica-se que estes comportamentos são coerente com os comportamentos de decaimento exponencial observados para os valores de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$ , variando a distância intermolecular entre os

monômeros dos complexos, exceto para as estimativas de  $Dq$  obtidas pelo formalismo dos tensores polares atômicos generalizados (*TPAG*).

Através da análise gráfica do comportamento das estimativas de  $Dq$  relativas aos *TPAG*'s, constata-se que estas estimativas não servem para modelagens de transferência de carga em sistemas fora da geometria de equilíbrio, pois superestimam a quantidade de carga transferida, apresentando valores totalmente inconsistentes para alguns valores da distância intermolecular ( $r$ ), fora da geometria de equilíbrio.

Este efeito é minimizado quando aumenta-se a completitude do conjunto de base, porém, ainda assim, demonstram problemas na descrição de cargas fora da geometria de equilíbrio (*Figura 15*).



*Figura 15: Gráfico do Comportamento dos Valores das Estimativas de Cargas Transferidas ( $Dq$ ), Obtidas Através do Formalismo dos *TPAG*'s.*

Como pode ser observado através da *Figura 15*, o efeito de superestimação fora da geometria de equilíbrio dos valores de  $Dq$ , modeladas através do formalismo dos *TPAG*'s, é mais acentuado no nível *MP2/4-31G(d,p)*. Este comportamento dos resultados sugere que os erros devidos aos *BSSE*, associados à *DE* dos complexos, refletem-se consideravelmente no aumento do comportamento anômalo das estimativas de  $Dq$  obtidas pelos *TPAG*'s.

Os gráficos das *Figuras 16, 17, 18 e 19*, demonstram o comportamento de  $G_{DA}$  e das demais estimativas de  $Dq$  variando a distância intermolecular, obtidas pelas análises

populacional de carga de Mülliken, *NBO*, *CHELPG* e das cargas corrigidas obtidas através dos *TPA*'s.

Observando estes gráficos, verifica-se que o método de estimativa de carga transferida que se correlaciona melhor com as estimativas da contribuição eletrônica, na transferência de carga nos complexos, calculadas através dos elementos de matriz  $G_{DA}$ , é o método baseado nas cargas corrigidas ( $Dq^{corr}$ ), obtidas utilizando o modelo *CCFOM*.

Através das estimativas dos valores das taxas de decaimento exponencial, calculadas para as estimativas de  $Dq$ , variando a distância intermolecular (*Tabela 11*), constata-se que os valores de taxas que mais se aproximam, de modo geral, dos valores de taxas de decaimento de  $G_{DA}$ , são relativas às análises populacionais de carga baseadas nas cargas atômicas corrigidas e *CHELPG*.

*Tabela 11: Taxas de Decaimento Exponencial de  $Dq$  e  $G_{DA}$  Aumentando a Distância Intermolecular dos Complexos de Hidrogênio 1, 2, 9 e 10*

<i>Nível</i>	<i>Dq</i>	<i>CNH...CNH</i> (taxas)	<i>CNH...NCH</i> (taxas)	<i>NCH...CNH</i> (taxas)	<i>NCH...NCH</i> (taxas)
<i>MP2/4-31G(d,p)</i>	Mülliken	0,57912	0,63237	0,54836	0,61435
	NBO	0,35276	0,42278	0,39393	0,45353
	CHELPG	0,72303	0,7732	0,78441	0,80554
	Corrigida	0,76938	0,77304	0,65374	0,66480
	$G_{DA}$	0,76319	0,71532	0,65661	0,73606
<i>HF/4-31G(d,p)</i>	Mülliken	0,5626	0,61542	0,53068	0,60763
	NBO	0,41026	0,38009	0,42856	0,39515
	CHELPG	0,77661	0,74866	0,75923	0,79421
	Corrigida	0,66610	0,65877	0,64543	0,65497
	$G_{DA}$	0,74954	0,69653	0,75789	0,71475
<i>HF/6-311G(d,p)</i>	Mülliken	0,80184	0,77876	0,79995	0,77631
	NBO	0,27495	0,38741	0,42032	0,40987
	CHELPG	0,77936	0,7661	0,74747	0,81236
	Corrigida	0,69265	0,68778	0,69737	0,70577
	$G_{DA}$	0,64281	0,65012	0,60663	0,6338
<i>HF/cc-pVTZ</i>	Mülliken	0,75060	0,70616	0,73610	0,75004
	NBO	0,32428	0,28098	0,36926	0,38279
	CHELPG	0,77803	0,75039	0,75382	0,66667
	Corrigida	0,68181	0,67815	0,68574	0,63921
	$G_{DA}$	0,65924	0,61745	0,58962	0,59636

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

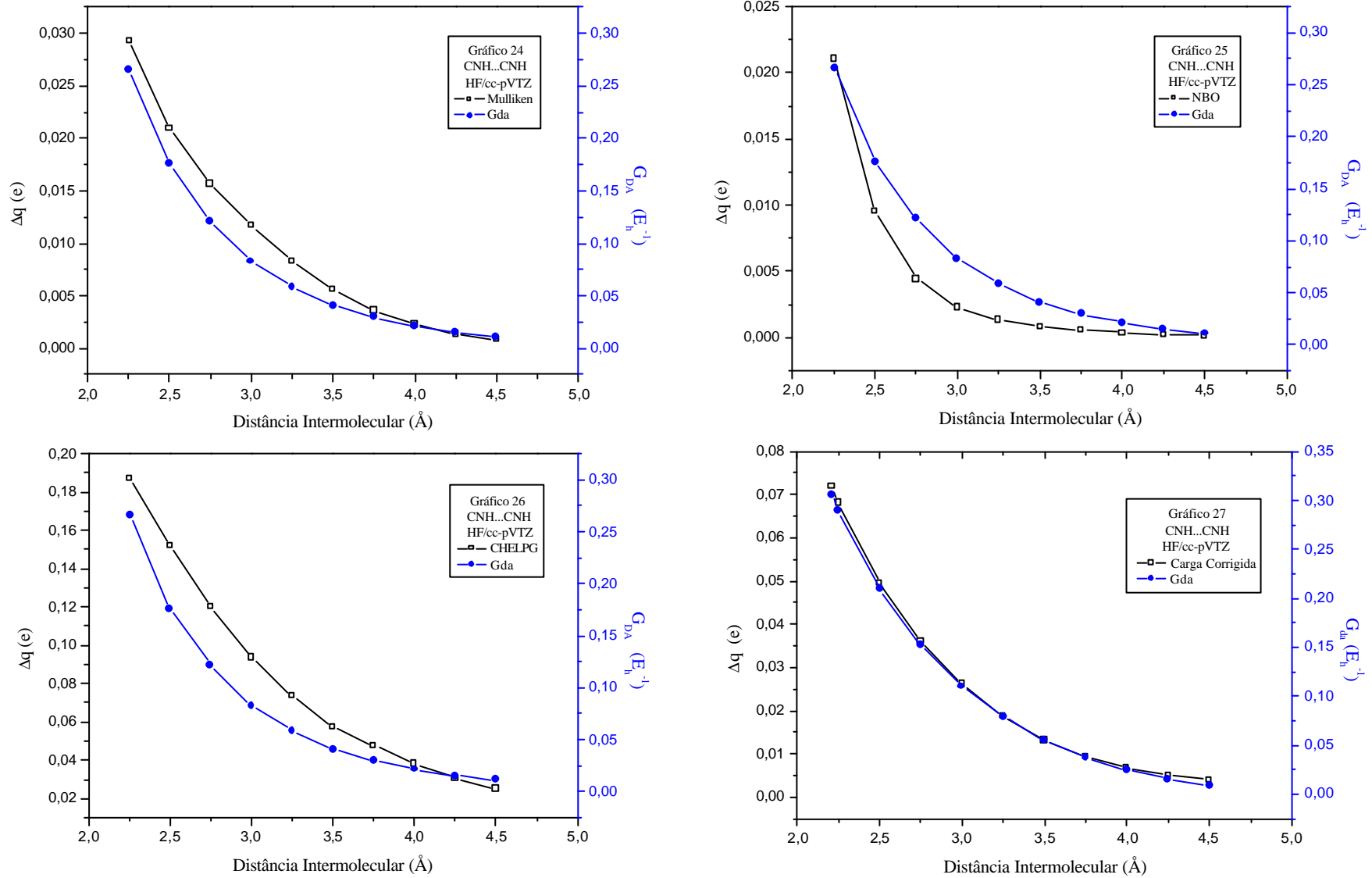


Figura 16: Gráficos (24-27) das Curvas de Decaimento de  $\Delta q$  e  $G_{DA}$  Variando a Distância Intermolecular do Complexo 1

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

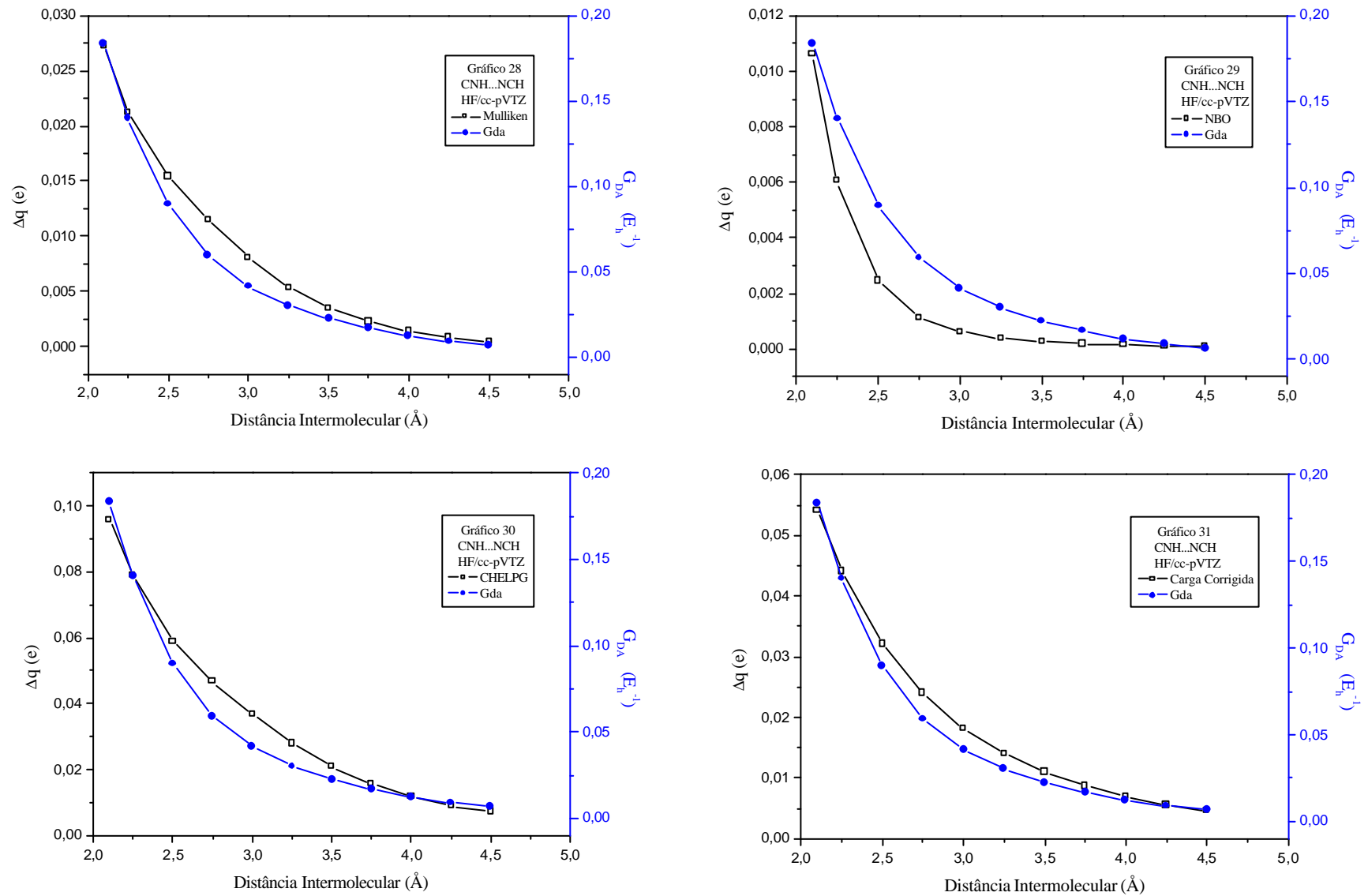


Figura 17: Gráficos (28-31) das Curvas de Decaimento de  $\Delta q$  e  $G_{DA}$  Variando a Distância Intermolecular do Complexo 2

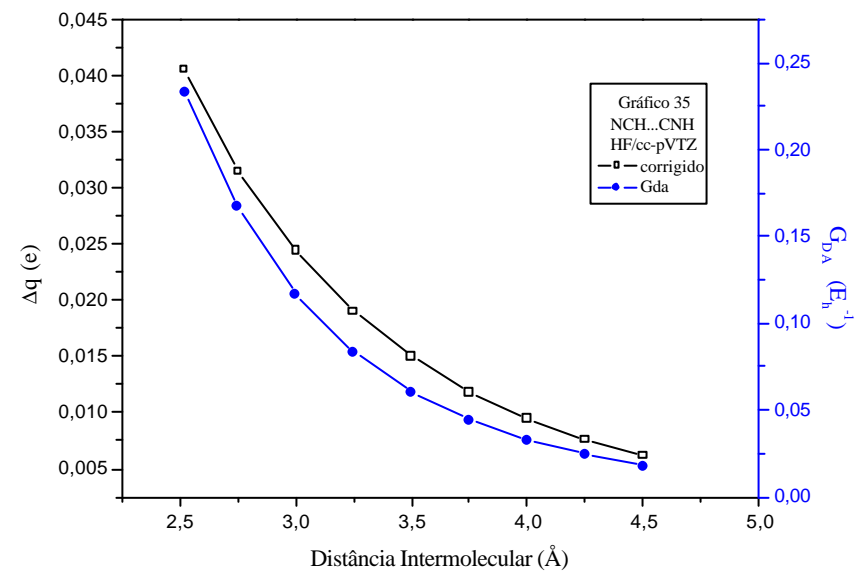
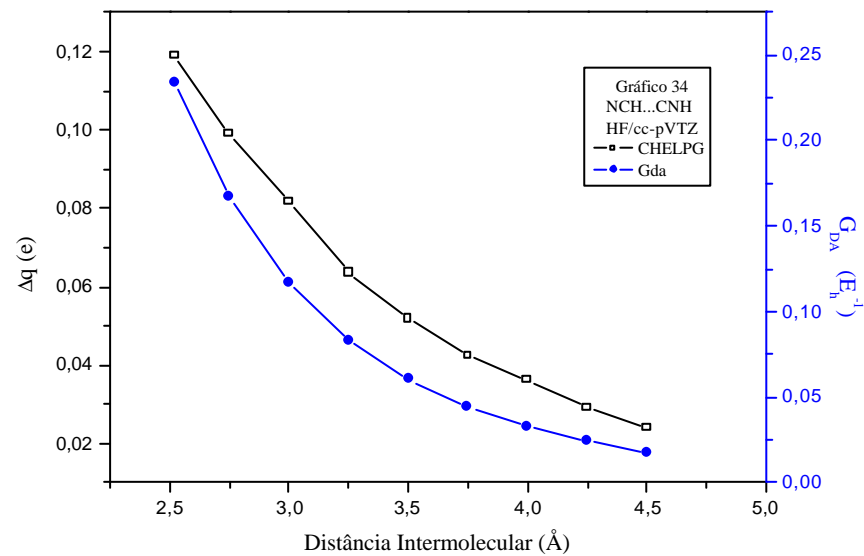
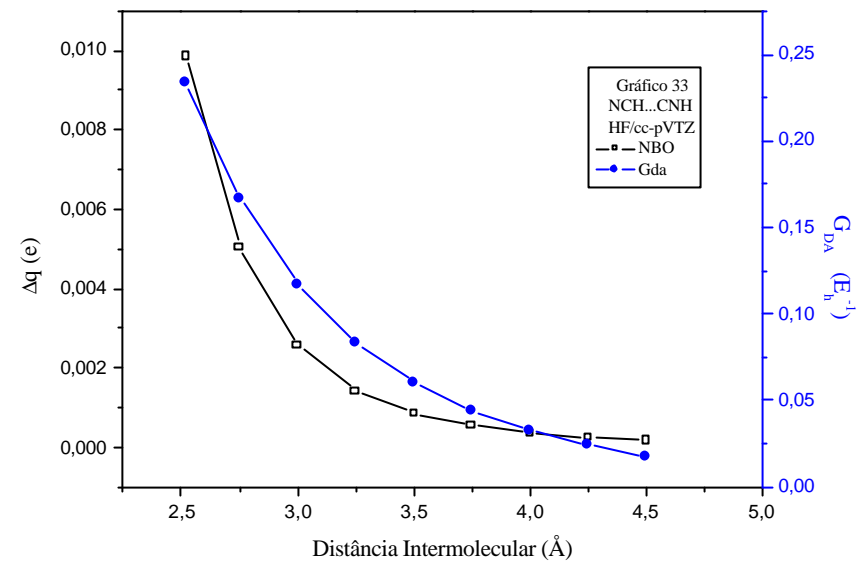
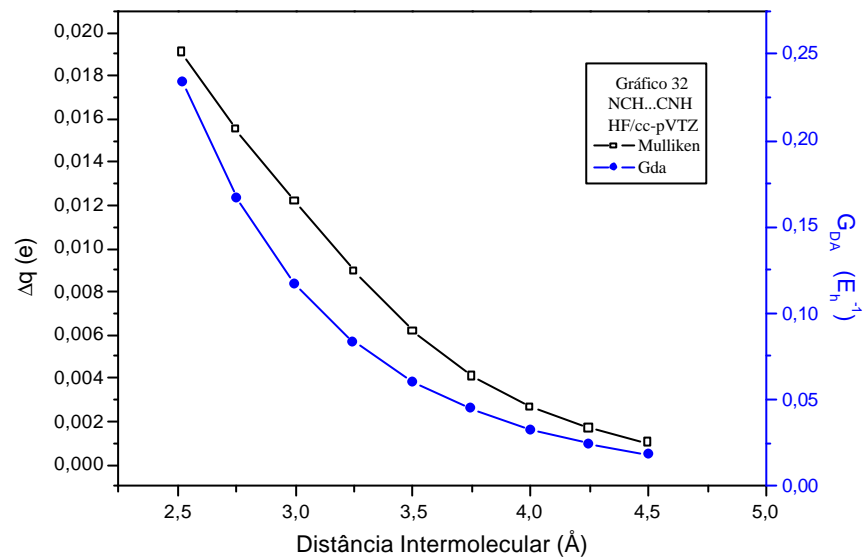


Figura 18: Gráficos (32-35) das Curvas de Decaimento de  $\Delta q$  e  $G_{DA}$  Variando a Distância Intermolecular do Complexo 9

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

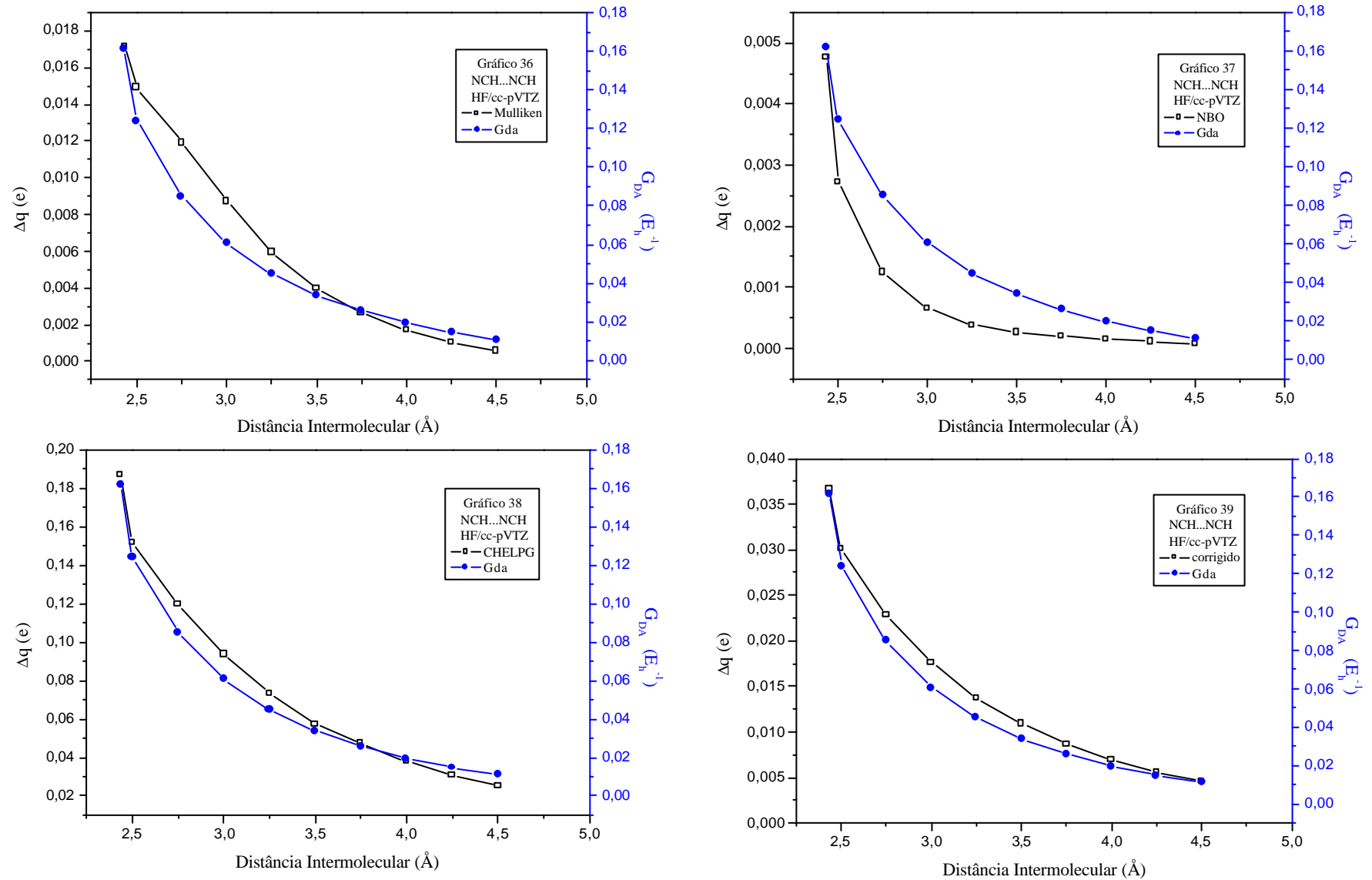


Figura 19: Gráficos (36-39) das Curvas de Decaimento de  $\Delta q$  e  $G_{DA}$  Variando a Distância Intermolecular do Complexo 10

Com a finalidade de ratificar, formalmente, os níveis de relação existente entre as estimativas de  $G_{DA}$  e  $Dq^{corr}$ , com as demais estimativas de  $Dq$ , baseadas em outras análises populacionais de carga, calculou-se também os coeficientes de correlação entre as estimativas de  $Dq$  com  $G_{DA}$ , e  $Dq$  com  $Dq^{corr}$  (Tabelas 11 e 12).

Tabela 12: Coeficientes de Correlação para as Estimativas de  $Dq$  em Função de  $G_{DA}$ , Variando a Distância Intermolecular dos Complexos de Hidrogênio.

Nível	$Dq$	CNH...CNH ( $R^2$ )	CNH...NCH ( $R^2$ )	NCH...CNH ( $R^2$ )	NCH...CNH ( $R^2$ )
MP2/4-31G(d,p)	Mülliken	0,992532	0,997428	0,987537	0,996854
	NBO	0,951077	0,946217	0,955234	0,942809
	CHELPG	0,994875	0,993868	0,995090	0,986133
	Corrigida	0,999723	0,999871	0,999464	0,999934
HF/4-31G(d,p)	Mülliken	0,997413	0,997729	0,991751	0,998308
	NBO	0,950524	0,945503	0,922648	0,965398
	CHELPG	0,992458	0,994038	0,990185	0,991793
	Corrigida	0,999968	0,999676	0,999914	0,999823
HF/6-311G(d,p)	Mülliken	0,970012	0,969432	0,981197	0,98395
	NBO	0,880586	0,932266	0,952885	0,946704
	CHELPG	0,973741	0,978262	0,981924	0,978039
	Corrigida	0,993292	0,993263	0,992741	0,996037
HF/cc-pVTZ	Mülliken	0,986968	0,984261	0,971677	0,964234
	NBO	0,928469	0,931563	0,93996	0,928123
	CHELPG	0,970366	0,973281	0,978012	0,988804
	Corrigida	0,992812	0,989341	0,992992	0,992625

Os coeficientes de correlação da Tabela 12, acima, e da Tabela 13 foram calculados a partir dos valores tabelados de  $Dq$  e  $G_{DA}$  dos complexos 1, 2, 9 e 10, no Apêndice D.

Nota-se a partir desses resultados, que de fato, as estimativas de  $Dq$  que apresentam os melhores níveis de correlação com os elementos de matriz  $G_{DA}$ , correspondem as estimativas modelada pela técnica CCFOM. As estimativas de  $Dq$ , obtidas através da técnica CHELPG, alternam, juntamente com as estimativas  $Dq$  obtidas pela análise populacional de Mülliken, razoáveis níveis de correlação com  $G_{DA}$ .



Tabela 13: Coeficientes de Correlação para as Estimativas de  $Dq$  em Função de  $Dq^{corr}$ , Variando a Distância Intermolecular dos Complexos de Hidrogênio.

Nível	$Dq$	CNH...CNH ( $R^2$ )	CNH...NCH ( $R^2$ )	NCH...CNH ( $R^2$ )	NCH...CNH ( $R^2$ )
MP2/4-31G(d,p)	Mülliken	0,997373	0,997447	0,992037	0,998277
	NBO	0,950924	0,949346	0,924070	0,968824
	CHELPG	0,992326	0,993178	0,990053	0,990490
HF/4-31G(d,p)	Mülliken	0,994716	0,997695	0,991690	0,997467
	NBO	0,954489	0,943231	0,961769	0,942057
	CHELPG	0,993610	0,994927	0,992564	0,986377
HF/6-311G(d,p)	Mülliken	0,991224	0,990792	0,996634	0,995512
	NBO	0,828772	0,886402	0,911180	0,915408
	CHELPG	0,992844	0,995310	0,997003	0,992463
HF/cc-pVTZ	Mülliken	0,998450	0,998491	0,991637	0,988002
	NBO	0,880453	0,873562	0,896081	0,878622
	CHELPG	0,992061	0,995795	0,995186	0,999262

Pode-se observar através dos valores da Tabela 12, que  $Dq^{corr}$  apresenta razoáveis níveis de correlação com as  $Dq$  obtidas pelas análises populacionais de Mülliken e CHELPG, os quais, reforçam a coerência dos resultados apresentados anteriormente para o comportamento de decaimento exponencial de  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$  com o aumento do comprimento da ligação de hidrogênio dos complexos. Porém, observa-se que praticamente não há correlação entre as estimativas  $Dq^{corr}$  com  $Dq^{NBO}$ , obtidas pela análise populacional NBO.

Entretanto, apesar dos valores das estimativas de correlação entre  $G_{DA}$  e  $Dq^{NBO}$  serem muito baixos (valores em azul da Tabela 11), observou-se que, o comportamento dos valores de  $Dq^{NBO}$  em função dos respectivos valores de  $G_{DA}$ , variando  $r$  dos complexos, sugerem um sistemático nível de relação entre as duas estimativas (Figura 19).

Com intuito de avaliar qual o nível de relação existente entre o comportamento de  $G_{DA}$  e  $Dq^{NBO}$ , foram realizados ajustes de regressão polinomial de segundo grau, encontrando-se razoáveis valores de relação entre os dois comportamentos (Tabela 13).

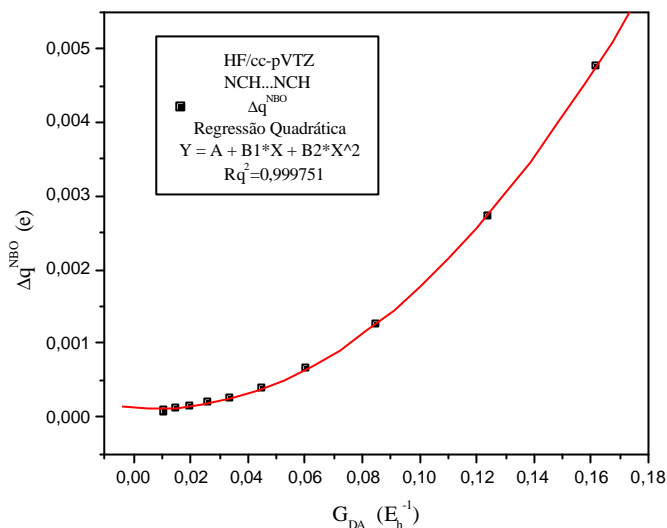


Figura 20: Gráfico do Comportamento de  $Dq^{NBO}$  em Função  $G_{DA}$ , Variando a Distância Intermolecular do Complexo  $NCH...NCH$

Todos os ajustes de regressão quadrática realizados para  $Dq^{NBO}$ , em função de  $G_{DA}$ , variando a distância intermolecular para os demais complexos e em todos os níveis de cálculos, são idênticos ao comportamento observado através da Figura 19.

Tabela 14: Coeficientes de Regressão Quadrática para  $Dq^{NBO}$  em Função de  $G_{DA}$  Variando a Distância Intermolecular dos Complexos de Hidrogênio.

Nível	CNH...CNH ( $Rq^2$ )	CNH...NCH ( $Rq^2$ )	NCH...CNH ( $Rq^2$ )	NCH...NCH ( $Rq^2$ )
MP2/4-31G(d,p)	0,99997	0,999954	0,989478	0,999632
HF/4-31G(d,p)	0,999918	0,999682	0,999966	0,999955
HF/6-311G(d,p)	0,991681	0,999814	0,999738	0,999438
HF/cc-pVTZ	0,999574	0,999706	0,999825	0,999751

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1. Conclusões.

I) De acordo com os resultados teóricos apresentados na *seção 4.1*, para os complexos de hidrogênio estudados, na geometria de equilíbrio, foi possível constatar que:

- Os erros de superposição do conjunto de base (*BSSE*), referentes à energia de estabilização (*DE*) dos complexos, são significativamente reduzidos quando aumenta-se o tamanho do conjunto de base, estando de acordo com os resultados da literatura<sup>[38]</sup>;
- Comparando os valores de *BSSE* por nível de cálculo, *MP2* e *HF*, utilizando o conjunto de base *4-31G(d,p)*, observa-se que há uma tendência mais acentuada de superestimação de *DE* dos complexos para cálculos em nível *MP2*;
- A análise da distribuição dos valores de *BSSE*, em função dos conjuntos de base utilizados, para cálculos em nível *HF*, sugere que há duas tendências sistemáticas para os valores de *BSSE*, relativos à *DE* dos complexos estudados;
- De maneira geral, a sistemática observada para as duas tendências é de:
  - (a) decaimento exponencial dos valores de *BSSE* com aumento do tamanho do conjunto de base, para complexos onde o átomo do *monômero 2*, que forma a ligação de hidrogênio, é o carbono;
  - (b) decaimento não-exponencial e menos acentuado dos valores de *BSSE* com o aumento do conjunto de base, para complexos onde o átomo do *monômero 2*, que forma a ligação de hidrogênio, é o nitrogênio.
  - (c) Observou-se uma única exceção a estes dois tipos de comportamentos, que se refere ao comportamento dos valores de *BSSE* do complexo *C<sub>3</sub>NH...C<sub>3</sub>NH*;
- Dependendo do átomo do *monômero 2*, que forma ligação de hidrogênio nos complexos, carbono ou nitrogênio, sempre observa-se duas tendências de comportamento na distribuição dos valores calculados dos demais parâmetros estudados em função de *DE'*;
- De acordo com a observação acima, os complexos foram classificados em:
  - (d) *complexos do Grupo I* os quais apresentam o átomo de carbono como formador da ligação de hidrogênio;

- (e) *complexos do Grupo II*, que contém o átomo de nitrogênio como formador da ligação de hidrogênio;
- O comportamento da distribuição das distâncias intermoleculares de equilíbrio entre os monômeros ( $r$ ) em função de  $DE'$ , sugere que as duas tendências observadas, referentes ao comportamento dos complexos do *Grupo I* e do *Grupo II*, apresentam características de decaimento exponencial dos valores de  $r$  com o aumento dos valores de  $DE'$ . Este comportamento, de forma geral, para os dois grupos de complexos, indica proporcionalidade inversa entre os valores de  $r$  e os valores de  $DE'$  calculados;
  - Em geral, quanto menor o valor de  $r$  estimado, maior o valor de  $BSSE$  associado à  $DE$  do complexo, especialmente para estimativas com o conjunto de base menor ( $4-31G(d,p)$ );
  - Os elementos de matriz  $G_{DA}$  e as estimativas de  $Dq^{corr}$ , conseguem reproduzir aproximadamente a ordem qualitativa das energias de formação dos complexos, dependendo do átomo que forma a ligação de hidrogênio nos complexos estudados, carbono ou nitrogênio;
  - Individualmente, as estimativas de  $Dq^{corr}$  apresentam razoáveis níveis de correlação com  $DE'$ , porém, observa-se pequenas inversões para valores muito próximos de  $DE'$  dos complexos do *Grupo II*. Para os complexos do *Grupo I*, constatou-se que o complexo  $C_3NH...C_3NH$  apresenta um comportamento fora dos padrões dos demais complexos do grupo, sugerindo que este comportamento deve-se a propagação de erros devido ao  $BSSE$  associado à energia do sistema;
  - Com referência as estimativas dos elementos de matriz  $G_{DA}$ , verifica-se que o nível de correlação com  $DE'$  aumenta à medida que aumenta-se a completitude da base nos cálculos realizados tanto para os complexos do *Grupo I* quanto do *Grupo II*;
  - Ao analisar o comportamento dos valores de  $Dq^{corr}$  em função de  $G_{DA}$ , observou-se que, como era esperado, existe um razoável nível de correlação entre os valores  $Dq^{corr}$  e  $G_{DA}$  para os dois grupos de complexos estudados, havendo pequenos desvios no padrão de comportamento linear, provocados pelos complexos 7 e 10 pertencentes aos *Grupos I* e *II*, respectivamente.

- Os maiores valores  $DE'$  correspondem aos complexos de hidrogênio cuja transferência de carga é mais acentuada, sendo este comportamento observado em todos os níveis de cálculos realizados;

**II)** Analisando os resultados apresentados na *seção 4.2*, referente ao comportamento da formação dos complexos de hidrogênio, variando a distância intermolecular dos complexos, constatou-se que:

- Para o conjunto de base menor ( $4-31G(d,p)$ ), além dos valores de  $BSSE$  serem relativamente altos, outro problema, que pode conduzir a interpretações equivocadas, consiste na diminuição acentuada do erro relativo de  $BSSE$ , associado às energias de interação entre os monômeros dos complexos ( $DE_i$ ), com o aumento da distância intermolecular entre os monômeros ( $r$ );
- O comportamento da variação dos valores de  $BSSE$  associado à  $DE_i$ , obtido através de cálculos com o conjunto de base  $cc-pVTZ$ , mostrou-se praticamente constante com a variação de  $r$ , o que implica que esta base é bastante razoável para estimativas de propriedades de interesse, variando  $r$  dos complexos estudados;
- Todos os métodos utilizados para estimar transferência de carga na formação da ligação de hidrogênio, variando  $r$ , mostraram-se coerentes com o comportamento de decaimento exponencial da magnitude de carga transferida com o aumento de  $r$ , exceto o método baseado no formalismo dos tensores polares atômicos generalizados ( $TPAG$ ), o qual, observou-se não ser adequado para estimar carga transferida ( $Dq$ ) nos complexos para geometrias de não-equilíbrio;
- Dentre os métodos utilizados para estimar transferência de carga na formação de ligações de hidrogênio, a modelagem  $CCFOM$ , baseada nos Tensores Polares Atômicos ( $TPA$ ), apresentou os melhores níveis de correlação com as estimativas de eficiência de transferência de carga ( $G_{DA}$ ), apresentando altos coeficientes de correlação, em todos os níveis de cálculos, para todos os complexos;

- As estimativas de  $Dq$  obtidas através das análises populacionais de carga de Mülliken e CHELPG, também apresentaram razoáveis níveis de correlação com as estimativas de  $G_{DA}$ , variando-se  $r$  dos complexos.
- Apesar de, praticamente não ser observado correlação entre as estimativas de  $Dq^{NBO}$  e dos elementos de matriz  $G_{DA}$ , variando  $r$  dos complexos, através da análise gráfica do comportamento dos valores de  $Dq^{NBO}$ , em função de  $G_{DA}$ , observou-se existir um tipo de relação sistemática.
- Realizados ajustes de regressão polinomial de segundo grau (quadrática) dos valores de  $Dq^{NBO}$ , em função dos valores correspondentes de  $G_{DA}$ , verificou-se altos valores dos coeficientes de regressão quadrática ( $R_q^2$ ), sugerindo boa concordância ao tipo de ajuste utilizado.
- Os resultados apresentados na seção 4.2, confirmam que, variando  $r$  dos complexos, os comportamentos das estimativas de  $Dq$  são coerentes entre si, e consistentes com a idéia de transferência de carga na formação de complexos de ligações de hidrogênio, de forma exponencial, à medida em que os monômeros se aproximam da posição de equilíbrio;
- Em geral, o comportamento das estimativas de  $Dq$  são concordantes com o comportamento das estimativas de probabilidade de transferência de cargas obtidas através do formalismo das funções de Green.

III) Os resultados obtidos, mostraram-se dentro das expectativas iniciais de avaliar correlações existentes entre estimativas de cargas transferidas, modeladas pelo método de CCFOM, baseado nos Tensores Polares Atômicos, e as estimativas de eficiência de transferência de carga, baseadas no formalismo das funções de Green, apesar das aproximações adotadas neste estudo.

Entretanto, é importante discernir o significado dos dois tipos de estimativas obtidas neste estudo:

- As estimativas de  $Dq$ , obtidas através de metodologias baseadas em análises populacionais de carga, de diferentes níveis de reprodutibilidade e precisão, são referentes às *estimativas de cargas transferidas* nos complexos;

- As estimativas da magnitude de eficiência de transferência de carga, obtidas através do formalismo das funções de Green, referem-se à **probabilidade de transferência de cargas do sítio doador para o sítio receptor de carga**.

Conseqüentemente, através dos níveis de relação e correlação observados entre os dois tipos de estimativas, pode-se concluir que: para os dois grupos de complexos, *I* e *II*, quanto mais estável tende ser a ligação de hidrogênio, a quantidade de carga transferida no processo de formação do complexo tende a ser maior, juntamente com a probabilidade de uma possível transferência de elétron ocorrer através da ligação de hidrogênio no complexo.

Em suma, a partir dos resultados obtidos para cada grupo de complexo, *I* e *II*, evidenciou-se, de modo geral que, admitindo um processo de transferência de elétrons através de ligações de hidrogênio dos dímeros lineares estudados, a probabilidade ou eficiência de propagação através destas ligações, tenderá a ser maior quanto maior for a quantidade de carga transferida envolvida na formação do complexo.

## 5.2. Perspectivas.

Verificar para outros tipos de complexos de ligação de hidrogênio, se a tendência observada neste estudo é reprodutível.

Observando as equações de taxas descritas na forma da regra de ouro de Fermi (*expressões 10 e 29 das seções 1.2 e 1.3, respectivamente*), nota-se que, tanto os tensores polares atômicos (*TPA*), quanto os elementos de matriz não-diagonal da função de Green (*G<sub>DA</sub>*), surgem do termo quadrático das correspondentes equações de taxa. Portanto, pretende-se realizar um estudo matemático formal das duas teorias, que originam as citadas equações de taxa, com objetivo de encontrar possíveis relações entre ambas.

Baseado nas perspectivas acima, pretende-se, posteriormente, além da utilização de técnicas mais apropriadas para interpretação dos resultados, reformular algumas aproximações adotadas, de modo a permitir aplicações mais consistentes dos dois formalismos, em estudos de estruturas supramoleculares ligadas por contatos não-covalentes, em especial, complexos moleculares de sistemas biológicos.

## 6. REFERÊNCIAS

1. L. Stryer, *Biochemistry*, 4th ed., W. H. Freeman and Company, New York (1995).
2. (a) J. B. P. Silva and M. N. Ramos, *J. Mol. Struct. (TheoChem)* **231**, 267 (1991); (b) J. B. P. da Silva, *Estudo Teórico da Relação Estrutura-Propriedade Estrutura-Atividade em Moléculas Orgânicas*, Monografia de Graduação, Univ. Federal de Pernambuco (1993); (c) R. C. U. de Araújo, *Um Estudo Ab Initio e Quimiométrico de Propriedades Moleculares dos Complexos de Hidrogênio HCCH-HX e HCN-HX (X=F, Cl, CN, NC e CCH)*, Tese de Doutorado, Univ. Federal de Pernambuco (1997); (d) A. J. Parnaíba-daSilva, A.A.S. da Gama, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 483 (1998).
3. (a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **26**, 867 (1957); (b) R. A. Marcus, *Disc. Faraday Soc.* **29**, 21 (1960); (c) R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964); (d) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43**, 679 (1965); (e) R. A. Marcus, *Electrochim. Acta* **13**, 955 (1968).
4. (a) J. Jortner, *Biochim. Biophys. Acta* **594**, 193 (1980); (b) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265 (1985).
5. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **35**, 508 (1961).
6. N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 155 (1964).
7. E. G. Petrov, *Int. J. Quant. Chem.* **16**, 133 (1979).
8. A. S. Davydov, *Phys. Stat. Solid B* **90**, 457 (1978).
9. J. J. Hopfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **71**, 3640 (1974).
10. (a) H. Taube, T. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2103 (1953); (b) H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4481 (1955); (c) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3988 (1969).
11. (a) D. DeVault, B. Chance, *Biophys. J.* **6**, 825 (1966); (b) D. DeVault, J. H. Parkes, B. Chance, *Nature* **215**, 642 (1967).
12. P. Bertrand, *Long-Range Electron Transfer in Biology, Structure and Bond* **75**, 1, Springer-Verlag Berlin (1991).
13. (a) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **35**, 508 (1961); (b) B. Chance, D. C. DeValut, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schrieffer, N. Sutin, *Tunneling in Biological System*, Academic Press, New York (1979); (c) S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**,



- 4034 (1981); **(d)** D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 40 (1983); J. R. Miller, J. V. Beitz, *J. Chem. Phys.* **74**, 6746 (1981).
- 14.** **(a)** M. Braga, *Theoretical Study of the Electronic Factor in Electron Transfer Reactions*, Tese de Doutorado, University of Göteborg, Sweden (1993); **(b)** S. A. do Monte, *Dependência do Fator Eletrônico em Sistemas Modelo contendo Dímeros de Porfirina*, Monografia de Graduação, Univ. Federal de Pernambuco (1996).
- 15.** B. Chance, D. C. DeValut, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schrieffer, N. Sutin, *Tunneling in Biological System*, Academic Press, New York (1979).
- 16.** **(a)** A. Szent-Györgyi, *Nature* **148**, 157 (1941); **(b)** A. Szent-Györgyi, *Science* **93**, 609 (1941); **(c)** H. Taube, T. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2103 (1953); **(d)** J. Halpern, L. Orgel, *Disc. Faraday Soc.* **29**, 32 (1960).
- 17.** A.A.S. da Gama, *Theor. Chim. Acta* **68**, 159 (1985).
- 18.** D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. J. Hopfield, *J. Chem. Phys.* **86**, 4488 (1987).
- 19.** **(a)** B. A. Leland, A. D. Joran, P. M. Felker, J. J. Hopfield, A. H. Zewail, P. B. Dervan, *J. Phys. Chem.* **89**, 5571 (1985); **(b)** S. S. Isied, *Prog. Inorg. Chem.* **32**, 443 (1985); **(c)** H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8286 (1985); **(d)** M. R. Wasielewski, M. P. Niemczycj, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5043 (1984); **(e)** G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, R. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **90**, 3673 (1986); **(f)** J. R. Verhoeven, *J. Pure Appl. Chem.* **58**, 1285 (1986); **(g)** C. A. Stein, N. A. Lewis, G. J. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2596 (1982).
- 20.** **(a)** P. R. Levestein, H. P. Pastawski, J. L. D'Amato, *J. Phys. C: Condesad Matter* **2**, 1781 (1990); **(b)** P. C. P. de Andrade, D. N. Beratan, J. N. Onuchic, *J. Chem. Phys.* **95**, 1131 (1991); **(c)** P. C. P. de Andrade, J. N. Onuchic, *J. Chem. Phys.* **108**, 4292 (1998); **(e)** J. W. Everson, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **96**, 5272 (1992).
- 21.** **(a)** R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2<sup>nd</sup>. Ed., Academic Press, San Diego (1992); **(b)** A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York (1989).
- 22.** **(a)** A.A.S. da Gama, *Quim. Nova* **11**, 76 (1988); **(b)** A.A.S. da Gama, *J. Theor. Biol.* **142**, 251 (1990); **(c)** A.A.S. da Gama, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **282**, 1 (1993); **(d)** M. D. Coutinho-Neto, A.A.S. da Gama, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **330**, 437 (1995); **(e)** M. D. Coutinho-Neto, A.A.S. da Gama, *Chem. Phys.* **203**, 43 (1996).
- 23.** B. L. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.* **29**, 1042 (1958).

24. W. T. King, G. B. Mast, P. P. Blanchette, *J. Chem. Phys.* **56**, 4440 (1972).
25. M. Gussoni, M. N. Ramos, C. Castiglioni, G. Zerbi, *Chem Phys. Lett.* **142**, 515 (1987).
26. R. S. Mülliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
27. P. H. Guadanini, R. E. Bruns, A. A. de Souza, *Quim. Nova* **19** (2), 148 (1996).
28. J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8333 (1989).
29. J. Cioslowski, *J. Phys. Rev. Lett.* **62**, 1469 (1989).
30. C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* **11**, 361 (1990).
31. (a) B. H. Besler, K. M. Merz, Jr., P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **11**, 431 (1990); (b) U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **5**, 129 (1984); (c) L. E. Chirlian, M. M. Francl, *J. Comp. Chem.* **8**, 894 (1987); (d) C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* **11**, 361 (1990).
32. (a) T. A. Keith and R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 1 (1992); (b) T. A. Keith and R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 223 (1993).
33. A. E. Reed, R. B. Weistock, F. A. Weinhold, *J. Chem Phys.* **83**, 735 (1985).
34. (a) J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* **34**, 3219 (1980); (b) J. W. Mortier, S. K. Ghosh, S. Shankar, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4315 (1986); (c) K. A. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991).
35. S. F. Boys, F. Bernadi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
36. A. J. Parnaíba-daSilva, A. A. S. da Gama, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 483 (1998).
37. (a) J. B. P. Silva and M. N. Ramos, *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, **231**, 267 (1991); (b) J. B. P. da Silva, *Estudo Teórico da Relação Estrutura-Propriedade Estrutura-Atividade em Moléculas Orgânicas*, Monografia de Graduação, Univ. Federal de Pernambuco (1993).
38. A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jorgensen, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **111**, 9157 (1999).
39. (a) S. S. Skourtis, J. N. Onuchic, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 171 (1993); (b) A. A. S. da Gama, *Funções de Green no Transporte Intramolecular de Elétrons via Interações Orbitais*, Tese de Concurso Público ao Cargo de Professor Titular, Univ. Federal de Pernambuco (1997).
40. I. Levine, *Quantum Chemistry*, 5nd. Ed., Prentice Hall, New Jersey (2000).

**7. APÊNDICES**

<b>Apêndice A:</b> Algoritmo para Cálculo de Elementos de Matriz das Funções de Green	<b>71</b>
<b>Apêndice B:</b> Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) Associados às Energias de Ligação de Hidrogênio	<b>75</b>
<b>Apêndice C:</b> Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular	<b>78</b>
<b>Apêndice D:</b> Estimativas de Cargas Transferidas e de $G_{DA}$ para os Complexos 1, 2, 9 e 10	<b>86</b>
<b>Apêndice E:</b> Estimativas de Carga Transferida ( $\Delta q^{corr}$ ) e de $G_{DA}$ para os Complexos 3, 4, 5, 6, 7 e 8	<b>92</b>

## Algoritmo para Cálculo de Elementos de Matriz das Funções de Green

(Ambiente *Maple V Release 5*)

```
> restart;
> with(linalg):
> F:=matrix([Matriz de Fock]):
> eigenvalues(F); #opcional
```

LOOP (CÁLCULO DAS ENERGIAS, INTERAÇÕES EFETIVAS E G<sub>da</sub>)

energia do sistema = U

```
> for U from  $\alpha$  by  $\gamma$  to  $\beta$  do
> A:=scalarmul(array(1..N,1..N,identity), U);
> g:=matadd(A,-F);
> G:=inverse(g);
> Eeff[d]:=F[X,X]+sum(F[X,i]**2*G[i,i], i=1..N);
> Eeff[a]:=F[Y,Y]+sum(F[Y,i]**2*G[i,i], i=1..N);
> A:=sum(F[X,i]*G[i,j]*F[j, Y], i=1..N);
> Veff[da]:=F[X, Y]+sum(A, j=1..N);
> Gxy:=(sum(F[Y,k]*G[k,X], k=1..N)-(F[Y,Y]*G[Y,X]))/(U-F[Y, Y]);
> print(U,Gxy,Veff[da]): od;
```

Lengenda:

**Matriz de Fock** = matriz de Fock do sistema molecular convergido;

**N** = número de linhas ou colunas da matriz de Fock;

**[ $\alpha$ ,  $\beta$ ]** = intervalo de energia do cálculo;

**$\gamma$**  = passo de variação energética;

**X** = índice matricial referente ao sítio ou orbital doador de elétrons do sistema molecular;

**Y** = índice matricial referente ao sítio ou orbital receptor de elétrons do sistema molecular.

Larsson [S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4034 (1981)] através da introdução da técnica de particionamento de Löwdin, propôs um modelo para a redução a dois

níveis representativos do doador e do aceitador, a partir do determinante secular de sistemas de transferência de elétrons intramolecular. Aplicando a técnica de particionamento de Löwdin à matriz de Fock do sistema molecular, pode-se facilmente demonstrar que a redução do sistema molecular a dois níveis representativos obtida através do formalismo das Funções de Green é equivalente à redução utilizando a técnica de particionamento de Löwdin. [S. Priyadarshy, S. S. Skourtis, S. M. Risser, D. N. Beratan, *J. Chem. Phys.* **23**, 9473 (1996)].

Devido a esta equivalência, pode-se avaliar a consistência dos resultados obtidos utilizando tanto particionamento, quanto o formalismo das funções de Green, simplesmente comparando os valores calculados nas duas técnicas, na região de tunelamento do sistema de transferência de elétrons.

### Algoritmo de Redução a Dois Níveis Utilizando Técnicas de Particionamento de Löwdin

```
> restart;
> with(linalg);
> F:=matrix([Matriz de Fock]);
> #eigenvalues(F); #opcional
```

VETORES LINHA E COLUNA REFERENTES AO DOADOR (confirir a numeração dos respectivos orbitais doador e aceitador na matriz de fock do sistema)

```
> Id:=row(F,X): #correspondência X=numeração do orbital doador
> Id1:=convert(Id,matrix): # Y=numeração do orbital aceitador
> Id2:=transpose(Id1):
> Id3:=delcols(Id2,X..X): cd:=delrows(Id1,X..X):
> donorline:=delcols(Id3,Y..Y):
> donorcol:=delrows(cd,Y..Y):
```

VETORES LINHA E COLUNA REFERENTES AO ACEITADOR

```
> la:=row(F,Y):
> la1:=convert(la,matrix):
> la2:=transpose(la1):
```

```
> la3:=delcols(la2,X..X): ca:=delrows(la1,X..X):
> acceptorline:=delcols(la3,Y..Y):
> acceptorcol:=delrows(ca,Y..Y):
```

#### REMOÇÃO NA MATRIZ DE FOCK, DA LINHA E COLUNA REFERENTES AO DOADOR

```
> F1:=delrows(F, X..X):
> F2:=delcols(F1,X..X):
```

#### REMOÇÃO DA LINHA E COLUNA REFERENTES AO ACEITADOR

```
> F3:=delrows(F2, Y..Y):
> F4:=delcols(F3,Y..Y):
```

#### PARÂMETROS DE ENERGIAS DOS ORBITAIS DO DOADOR E DO RECEPTOR E INTERAÇÃO DIRETA

```
> Ed:=row(ld1,X..X): ed:=convert(Ed,matrix):
> Edonor:=det(ed):
> Ea:=row(la1,Y..Y): ea:=convert(Ea,matrix):
> Eacceptor:=det(ea):
> Vd:=row(la1,X..X): vd:=convert(Vd,matrix):
> Vdireta:=det(vd):
```

#### LOOP (CÁLCULO DAS ENERGIAS, INTERAÇÕES EFETIVAS E G<sub>da</sub>)

energia do sistema = U

```
> for U from  $\alpha$  by  $\gamma$  to  $\beta$  do
> F5:=scalarmul(array(1..N-2,1..N-2,identity), -U):
> F6:=matadd(F4,F5):
> F7:=inverse(F6):
> Fa:=multiply(donorline,F7,acceptorcol): F8:=det(Fa):
> Fb:=multiply(donorline,F7,donorcol): F9:=det(Fb):
> Fc:=multiply(acceptorline,F7,acceptorcol): F10:=det(Fc):
> E[donor[eff]](U):=Edonor-F9:
> E[acceptor[eff]](U):=Eacceptor-F10:
```

```
> V[eff](U):=Vdireta-F8:
> G[da](U):=V[eff](U)/((U-E[acceptor[eff]](U))*(U-E[donor[eff]](U))-V[eff](U)^2):
> print(U,G[da](U),V[eff](U)): od:
```

Como pode-se observar, a técnica de redução a dois níveis, baseada no particinamento de Löwdin, necessita de um número maior de passos computacionais, conseqüentemente apresenta maior demanda computacional.

Normalmente, utiliza-se este algoritmo para fins de avaliação da consistência dos resultados obtidos utilizando o algoritmo de cálculo dos elementos da função de Green.

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) Associados às Energias de Ligação de Hidrogênio.*

<b>Complexo 1 (CNH...CNH)</b>										
Nível	r	Energia Total	$E_{mon\acute{o}mero\ 1}$	$E_{mon\acute{o}mero\ 2}$	$E_{fantasma\ 1}$	$E_{fantasma\ 2}$	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	2,0703	-488604,444	-244282,720	-244282,720	-244283,858	-244290,214	39,004	30,372	8,632	22,13
HF/4-31G(d,p)	2,2081	-487151,670	-243561,781	-243561,781	-243562,084	-243566,574	28,109	23,012	5,096	18,13
HF/6-311G(d,p)	2,2722	-487749,396	-243863,282	-243863,282	-243863,572	-243864,172	22,833	21,652	1,181	5,171
HF/cc-pVTZ	2,2551	-487807,111	-243892,298	-243892,298	-243892,130	-243892,669	22,514	22,312	0,202	0,897
<b>Complexo 2 (CNH...NCH)</b>										
Nível	r	Energia Total	$E_{mon\acute{o}mero\ 1}$	$E_{mon\acute{o}mero\ 2}$	$E_{fantasma\ 1}$	$E_{fantasma\ 2}$	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	1,9931	-488685,686	-244282,720	-244369,121	-244283,683	-244373,232	33,845	28,771	5,074	14,99
HF/4-31G(d,p)	2,0992	-487198,038	-243561,781	-243609,882	-243561,998	-243611,627	26,374	24,412	1,963	7,441
HF/6-311G(d,p)	2,1036	-487797,932	-243863,282	-243908,835	-243863,464	-243910,241	25,815	24,227	1,588	6,152
HF/cc-pVTZ	2,1010	-487852,323	-243892,298	-243935,808	-243892,343	-243936,449	24,217	23,531	0,686	2,833
<b>Complexo 3 (CNH...C<sub>3</sub>NH)</b>										
Nível	r	Energia Total	$E_{mon\acute{o}mero\ 1}$	$E_{mon\acute{o}mero\ 2}$	$E_{fantasma\ 1}$	$E_{fantasma\ 2}$	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	1,9495	-687582,523	-244282,720	-443241,755	-244282,925	-443248,739	58,048	50,858	7,190	12,38
HF/4-31G(d,p)	2,1038	-685468,944	-243561,781	-441865,622	-243561,744	-441869,184	41,542	38,016	3,526	8,278
HF/6-311G(d,p)	2,1436	-686310,487	-243863,282	-442410,450	-243863,455	-442411,429	36,755	35,602	1,153	3,124
HF/cc-pVTZ	2,1396	-686391,841	-243892,298	-442463,708	-243892,035	-442463,655	35,835	36,151	-0,316	0,892
<b>Complexo 4 (CNH...NC<sub>3</sub>H)</b>										
Nível	r	Energia Total	$E_{mon\acute{o}mero\ 1}$	$E_{mon\acute{o}mero\ 2}$	$E_{fantasma\ 1}$	$E_{fantasma\ 2}$	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	1,9851	-687816,663	-244282,720	-443499,884	-244283,715	-443503,555	34,060	29,393	4,667	13,70
HF/4-31G(d,p)	2,1039	-685680,066	-243561,781	-442092,574	-243562,016	-442094,128	25,712	23,923	1,789	6,948
HF/6-311G(d,p)	2,1084	-686518,474	-243863,282	-442630,517	-243863,534	-442631,847	24,675	23,093	1,583	6,401
HF/cc-pVTZ	2,1044	-686597,395	-243892,298	-442681,494	-243892,386	-442682,081	23,603	22,928	0,674	2,842



## Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) Associados às Energias de Ligação de Hidrogênio.

<b>Complexo 5 (C<sub>3</sub>NH...CNH)</b>										
Nível	r	Energia Total	E <sub>monômero 1</sub>	E <sub>monômero 2</sub>	E <sub>fantasma 1</sub>	E <sub>fantasma 2</sub>	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	1,9313	-687578,127	-443241,755	-244282,720	-443241,594	-244291,107	53,652	45,426	8,226	15,33
HF/4-31G(d,p)	2,0882	-685466,448	-441865,622	-243561,781	-441865,317	-243566,959	39,045	34,172	4,873	12,27
HF/6-311G(d,p)	2,1320	-686306,736	-442410,450	-243863,282	-442410,351	-243864,155	33,004	32,230	0,774	2,330
HF/cc-pVTZ	2,1186	-686388,970	-442463,708	-243892,298	-442463,315	-243892,539	32,963	33,116	-0,152	0,473
<b>Complexo 6 (C<sub>3</sub>NH...NCH)</b>										
Nível	r	Energia Total	E <sub>monômero 1</sub>	E <sub>monômero 2</sub>	E <sub>fantasma 1</sub>	E <sub>fantasma 2</sub>	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	1,8639	-687657,580	-443241,755	-244369,121	-443242,003	-244373,807	46,703	41,770	4,933	10,56
HF/4-31G(d,p)	1,9850	-685512,939	-441865,622	-243609,882	-441865,359	-243611,823	37,435	35,756	1,678	4,241
HF/6-311G(d,p)	1,9800	-686356,206	-442410,450	-243908,835	-442410,235	-243910,467	36,921	35,504	1,416	3,823
HF/cc-pVTZ	1,9703	-686434,901	-442463,708	-243935,808	-442463,244	-243936,524	35,385	35,133	0,252	0,701
<b>Complexo 7 (C<sub>3</sub>NH...C<sub>3</sub>NH)</b>										
Nível	r	Energia Total	E <sub>monômero 1</sub>	E <sub>monômero 2</sub>	E <sub>fantasma 1</sub>	E <sub>fantasma 2</sub>	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	1,7500	-886567,524	-443241,755	-443241,755	-443235,097	-443249,642	84,014	82,785	1,229	1,463
HF/4-31G(d,p)	1,9523	-883791,666	-441865,622	-441865,622	-441863,279	-441868,967	60,422	59,420	1,003	1,351
HF/6-311G(d,p)	1,9765	-884875,848	-442410,450	-442410,450	-442408,700	-442411,031	54,948	56,117	-1,169	2,145
HF/cc-pVTZ	1,9761	-884981,730	-442463,708	-442463,708	-442461,431	-442463,179	54,314	57,121	-2,806	5,181
<b>Complexo 8 (C<sub>3</sub>NH...NC<sub>3</sub>H)</b>										
Nível	r	Energia Total	E <sub>monômero 1</sub>	E <sub>monômero 2</sub>	E <sub>fantasma 1</sub>	E <sub>fantasma 2</sub>	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	1,7501	-886789,399	-443241,755	-443499,884	-443241,962	-443504,106	47,760	43,332	4,429	9,273
HF/4-31G(d,p)	1,9849	-883995,244	-441865,716	-442092,574	-441865,364	-442094,308	36,953	35,571	1,382	3,732
HF/6-311G(d,p)	1,9788	-885076,941	-442410,455	-442630,517	-442410,302	-442632,020	35,969	34,620	1,349	3,742
HF/cc-pVTZ	1,9652	-885180,273	-442463,712	-442681,494	-442463,270	-442682,168	35,067	34,834	0,233	0,654

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) Associados às Energias de Ligação de Hidrogênio.*

<b>Complexo 9 (NCH...CNH)</b>										
Nível	r	Energia Total	$E_{mon\acute{o}mero\ 1}$	$E_{mon\acute{o}mero\ 2}$	$E_{fantasma\ 1}$	$E_{fantasma\ 2}$	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	2,3078	-488678,732	-244369,121	-244282,720	-244370,383	-244289,222	26,890	19,127	7,764	28,87
HF/4-31G(d,p)	2,4192	-487193,114	-243609,882	-243561,781	-243610,448	-243566,010	21,451	16,656	4,794	22,35
HF/6-311G(d,p)	2,5371	-487788,701	-243908,835	-243863,282	-243909,086	-243864,115	16,584	15,500	1,084	6,538
HF/cc-pVTZ	2,5219	-487844,112	-243935,808	-243892,298	-243935,857	-243892,557	16,006	15,698	0,308	1,924
<b>Complexo 10 (NCH...NCH)</b>										
Nível	r	Energia Total	$E_{mon\acute{o}mero\ 1}$	$E_{mon\acute{o}mero\ 2}$	$E_{fantasma\ 1}$	$E_{fantasma\ 2}$	DE	DE'	BSSE	Erro %
MP2/4-31G(d,p)	2,2167	-488761,177	-244369,121	-244369,121	-244370,100	-244372,664	22,934	18,412	4,522	19,72
HF/4-31G(d,p)	2,2919	-487240,289	-243609,882	-243609,882	-243610,448	-243611,406	20,525	18,435	2,089	10,18
HF/6-311G(d,p)	2,3207	-487837,002	-243908,835	-243908,835	-243909,035	-243909,963	19,332	18,004	1,327	6,865
HF/cc-pVTZ	2,3369	-487889,542	-243935,808	-243935,808	-243935,863	-243936,390	17,927	17,289	0,638	3,559

\***Legenda** : r, distância intermolecular de equilíbrio entre os monômeros (valores em Angstroms);

**Energia total:** Energia HF/MP2 do complexo;

$E_{Mon\acute{o}mero\ 1}$ : Energia do monômero 1 isolado;

$E_{Mon\acute{o}mero\ 2}$ : Energia do monômero 2 isolado;

$E_{Fantasma\ 1}$ : Energia do monômero 1 no complexo, postergados os átomos do monômero 2, sendo considerado apenas as suas funções de base;

$E_{Fantasma\ 2}$ : Energia do monômero 2 no complexo, postergados os átomos do monômero 1, sendo considerado apenas as suas funções de base;

$DE = (E_{Mon\acute{o}mero\ 1} + E_{Mon\acute{o}mero\ 2}) - \text{Energia total}$

$DE' = (E_{Fantasma\ 1} + E_{Fantasma\ 2}) - \text{Energia total}$

Valores em kJ/mol

?

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular*

<b>Complexo 1 CNH...CNH MP2/4-31G(d,p)</b>	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
	2,0703	-488604,444	-244283,858	-244290,214	39,004	30,372	8,632	22,13
	2,25	-488602,889	-244283,744	-244289,279	37,449	29,865	7,583	20,25
	2,50	-488597,865	-244283,448	-244288,192	32,424	26,225	6,200	19,12
	2,75	-488592,080	-244283,176	-244287,230	26,640	21,673	4,967	18,64
	3,00	-488586,741	-244282,985	-244286,304	21,301	17,453	3,848	18,06
	3,25	-488582,202	-244282,863	-244285,373	16,761	13,966	2,796	16,68
	3,50	-488578,525	-244282,793	-244284,499	13,085	11,233	1,852	14,15
	3,75	-488575,688	-244282,755	-244283,779	10,248	9,155	1,094	10,67
	4,00	-488573,601	-244282,735	-244283,275	8,160	7,591	0,569	6,975
	4,25	-488572,104	-244282,725	-244282,976	6,664	6,403	0,261	3,920
4,50	-488571,027	-244282,721	-244282,847	5,586	5,458	0,128	2,298	

<b>Complexo 1 CNH...CNH HF/4-31G(d,p)</b>	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
	2,2081	-487151,670	-243562,084	-243566,574	28,109	23,012	5,096	18,13
	2,25	-487151,595	-243562,083	-243566,441	28,034	23,071	4,963	17,70
	2,50	-487149,032	-243561,992	-243565,715	25,471	21,325	4,146	16,28
	2,75	-487145,010	-243561,893	-243565,085	21,448	18,033	3,416	15,93
	3,00	-487141,005	-243561,831	-243564,473	17,444	14,702	2,742	15,72
	3,25	-487137,489	-243561,801	-243563,832	13,928	11,856	2,072	14,88
	3,50	-487134,573	-243561,788	-243563,200	11,012	9,584	1,427	12,96
	3,75	-487132,269	-243561,783	-243562,650	8,707	7,836	0,872	10,01
	4,00	-487130,533	-243561,780	-243562,249	6,972	6,504	0,468	6,711
	4,25	-487129,266	-243561,779	-243562,001	5,705	5,486	0,219	3,834
4,50	-487128,343	-243561,778	-243561,870	4,781	4,695	0,087	1,812	

Ver legenda no Apêndice B

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular*

<b>Complexo 1 CNH...CNH HF/6-311G(d,p)</b>	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
	2,2722	-487749,396	-243863,572	-243864,172	22,833	21,652	1,181	5,171
	2,50	-487748,105	-243863,508	-243864,083	21,542	20,515	1,028	4,770
	2,75	-487745,233	-243863,420	-243863,979	18,670	17,833	0,837	4,482
	3,00	-487742,203	-243863,357	-243863,902	15,640	14,943	0,697	4,455
	3,25	-487739,535	-243863,323	-243863,849	12,972	12,363	0,609	4,694
	3,50	-487737,324	-243863,302	-243863,794	10,761	10,228	0,533	4,950
	3,75	-487735,524	-243863,289	-243863,722	8,961	8,513	0,448	4,999
	4,00	-487734,063	-243863,282	-243863,632	7,500	7,149	0,351	4,674
	4,25	-487732,878	-243863,278	-243863,536	6,315	6,065	0,251	3,970
4,50	-487731,923	-243863,277	-243863,449	5,360	5,197	0,162	3,027	

<b>Complexo 1 CNH...CNH HF/cc-PVTZ</b>	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
	2,2551	-487807,111	-243892,130	-243892,669	22,514	22,312	0,202	0,897
	2,50	-487805,636	-243892,465	-243892,545	21,039	20,625	0,414	1,967
	2,75	-487802,755	-243892,462	-243892,539	18,159	17,755	0,404	2,224
	3,00	-487799,812	-243892,432	-243892,531	15,216	14,849	0,367	2,411
	3,25	-487797,233	-243892,398	-243892,516	12,637	12,319	0,317	2,512
	3,50	-487795,098	-243892,367	-243892,496	10,501	10,234	0,267	2,543
	3,75	-487793,372	-243892,343	-243892,472	8,775	8,557	0,219	2,492
	4,00	-487791,988	-243892,326	-243892,451	7,391	7,211	0,180	2,440
	4,25	-487790,874	-243892,313	-243892,425	6,278	6,136	0,142	2,254
4,50	-487789,972	-243892,305	-243892,398	5,375	5,268	0,107	1,983	

Ver legenda no Apêndice B.

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular*

<b>Complexo 2</b> <b>CNH...NCH</b> <b>MP2/4-31G(d,p)</b>	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
	1,9931	-488685,686	-244283,683	-244373,232	33,845	28,771	5,074	14,99
	2,25	-488682,929	-244283,450	-244372,441	31,088	27,039	4,049	13,02
	2,50	-488678,041	-244283,189	-244372,010	26,199	22,843	3,357	12,81
	2,75	-488673,207	-244282,996	-244371,670	21,366	18,542	2,824	13,22
	3,00	-488669,033	-244282,870	-244371,263	17,192	14,900	2,291	13,33
	3,25	-488665,563	-244282,797	-244370,753	13,721	12,014	1,708	12,44
	3,50	-488662,755	-244282,756	-244370,207	10,913	9,792	1,122	10,28
	3,75	-488660,580	-244282,736	-244369,743	8,739	8,101	0,638	7,301
	4,00	-488658,965	-244282,726	-244369,428	7,124	6,812	0,312	4,382
	4,25	-488657,785	-244282,722	-244369,252	5,944	5,811	0,132	2,226
4,50	-488656,908	-244282,720	-244369,170	5,066	5,018	0,049	0,959	

<b>Complexo 2</b> <b>CNH...NCH</b> <b>HF/4-31G(d,p)</b>	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
	2,0992	-487198,038	-243561,998	-243611,627	26,374	24,412	1,963	7,441
	2,25	-487197,193	-243561,967	-243611,439	25,530	23,787	1,743	6,828
	2,50	-487193,905	-243561,885	-243611,324	22,242	20,696	1,546	6,949
	2,75	-487190,237	-243561,827	-243611,278	18,574	17,132	1,442	7,763
	3,00	-487186,953	-243561,797	-243611,162	15,290	13,995	1,295	8,472
	3,25	-487184,168	-243561,784	-243610,932	12,504	11,452	1,053	8,420
	3,50	-487181,857	-243561,780	-243610,624	10,194	9,452	0,742	7,276
	3,75	-487180,007	-243561,777	-243610,328	8,344	7,902	0,442	5,299
	4,00	-487178,581	-243561,777	-243610,110	6,917	6,693	0,224	3,238
	4,25	-487177,500	-243561,777	-243609,982	5,837	5,741	0,096	1,642
4,50	-487176,672	-243561,777	-243609,919	5,009	4,976	0,033	0,666	

Ver legenda no Apêndice B.

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular*

<b>Complexo 2</b> <b>CNH...NCH</b> <b>HF/6-311G(d,p)</b>	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
	2,1036	-487797,932	-243863,464	-243910,241	25,815	24,227	1,588	6,152
	2,25	-487797,168	-243863,460	-243910,020	25,051	23,688	1,364	5,444
	2,50	-487793,989	-243863,394	-243909,718	21,872	20,877	0,995	4,549
	2,75	-487790,408	-243863,339	-243909,584	18,292	17,486	0,806	4,407
	3,00	-487787,261	-243863,311	-243909,533	15,144	14,417	0,727	4,802
	3,25	-487784,671	-243863,297	-243909,479	12,554	11,895	0,659	5,251
	3,50	-487782,568	-243863,287	-243909,391	10,451	9,890	0,561	5,368
	3,75	-487780,859	-243863,281	-243909,272	8,742	8,306	0,437	4,994
	4,00	-487779,472	-243863,278	-243909,144	7,356	7,051	0,305	4,140
	4,25	-487778,355	-243863,277	-243909,029	6,238	6,049	0,189	3,030
4,50	-487777,460	-243863,277	-243908,943	5,343	5,239	0,104	1,946	

<b>Complexo 2</b> <b>CNH...NCH</b> <b>HF/cc-Pvtz</b>	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
	2,1010	-487852,323	-243892,343	-243936,449	24,217	23,531	0,686	2,834
	2,25	-487851,610	-243892,408	-243936,381	23,504	22,821	0,683	2,905
	2,50	-487848,764	-243892,424	-243936,304	20,658	20,036	0,622	3,011
	2,75	-487845,512	-243892,406	-243936,219	17,406	16,886	0,520	2,985
	3,00	-487842,565	-243892,380	-243936,136	14,459	14,049	0,410	2,836
	3,25	-487840,112	-243892,356	-243936,079	12,006	11,677	0,329	2,742
	3,50	-487838,140	-243892,335	-243936,044	10,034	9,761	0,273	2,721
	3,75	-487836,565	-243892,317	-243936,014	8,459	8,234	0,225	2,663
	4,00	-487835,299	-243892,306	-243935,979	7,193	7,013	0,180	2,500
	4,25	-487834,270	-243892,300	-243935,940	6,164	6,030	0,134	2,177
4,50	-487833,426	-243892,296	-243935,899	5,321	5,231	0,090	1,693	

Ver legenda no Apêndice B.

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular*

<b>Complexo 9</b> <b>NCH...CNH</b> <b>MP2/4-31G(d,p)</b>	<b>r</b>	<b>Energia Total</b>	<b><math>E_{fantasma\ 1}</math></b>	<b><math>E_{fantasma\ 2}</math></b>	<b>DE</b>	<b>DE'</b>	<b>BSSE</b>	<b>Erro %</b>
	2,3078	-488678,732	-244370,383	-244289,222	26,890	19,127	7,764	28,87
	2,50	-488677,571	-244370,063	-244288,387	25,729	19,121	6,608	25,68
	2,75	-488674,185	-244369,705	-244287,441	22,343	17,038	5,305	23,74
	3,00	-488670,321	-244369,450	-244286,546	18,480	14,325	4,155	22,48
	3,25	-488666,704	-244369,292	-244285,639	14,862	11,773	3,089	20,78
	3,50	-488663,590	-244369,204	-244284,751	11,748	9,635	2,114	17,99
	3,75	-488661,080	-244369,161	-244283,980	9,238	7,939	1,300	14,07
	4,00	-488659,179	-244369,141	-244283,410	7,337	6,628	0,709	9,665
	4,25	-488657,803	-244369,131	-244283,052	5,962	5,620	0,341	5,725
4,50	-488656,820	-244369,126	-244282,861	4,978	4,833	0,145	2,922	

<b>Complexo 9</b> <b>NCH...CNH</b> <b>HF/4-31G(d,p)</b>	<b>r</b>	<b>Energia Total</b>	<b><math>E_{fantasma\ 1}</math></b>	<b><math>E_{fantasma\ 2}</math></b>	<b>DE</b>	<b>DE'</b>	<b>BSSE</b>	<b>Erro %</b>
	2,4192	-487193,114	-243610,448	-243566,010	21,451	16,656	4,794	22,35
	2,50	-487192,927	-243610,382	-243565,790	21,264	16,756	4,508	21,20
	2,75	-487190,850	-243610,190	-243565,183	19,187	15,477	3,710	19,33
	3,00	-487187,933	-243610,049	-243564,605	16,270	13,279	2,991	18,38
	3,25	-487185,033	-243609,964	-243563,998	13,370	11,072	2,298	17,19
	3,50	-487182,453	-243609,919	-243563,370	10,789	9,164	1,626	15,07
	3,75	-487180,311	-243609,898	-243562,797	8,648	7,616	1,032	11,93
	4,00	-487178,641	-243609,889	-243562,351	6,978	6,401	0,577	8,270
	4,25	-487177,398	-243609,885	-243562,061	5,735	5,452	0,283	4,935
4,50	-487176,487	-243609,883	-243561,901	4,824	4,703	0,121	2,498	

Ver legenda no Apêndice B.

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular*

	<i>r</i>	<i>Energia Total</i>	<i>E<sub>fantasma 1</sub></i>	<i>E<sub>fantasma 2</sub></i>	<i>DE</i>	<i>DE'</i>	<i>BSSE</i>	<i>Erro %</i>
<b>Complexo 9</b> <b>NCH...CNH</b> <b>HF/6-311G(d,p)</b>	2,5371	-487788,701	-243909,086	-243864,115	16,584	15,500	1,084	6,538
	2,75	-487787,955	-243909,070	-243864,024	15,838	14,861	0,977	6,170
	3,00	-487786,120	-243909,027	-243863,948	14,003	13,145	0,858	6,129
	3,25	-487784,117	-243908,980	-243863,893	12,000	11,243	0,757	6,308
	3,50	-487782,287	-243908,933	-243863,840	10,170	9,513	0,656	6,454
	3,75	-487780,714	-243908,894	-243863,772	8,597	8,048	0,550	6,392
	4,00	-487779,394	-243908,865	-243863,685	7,278	6,844	0,433	5,956
	4,25	-487778,297	-243908,847	-243863,588	6,180	5,862	0,318	5,153
	4,50	-487777,393	-243908,837	-243863,493	5,276	5,063	0,214	4,050
<b>Complexo 9</b> <b>NCH...CNH</b> <b>HF/cc-pVTZ</b>	2,5219	-487844,112	-243935,857	-243892,557	16,006	15,698	0,308	1,924
	2,75	-487843,311	-243935,840	-243892,546	15,205	14,926	0,279	1,837
	3,00	-487841,543	-243935,829	-243892,534	13,438	13,180	0,258	1,917
	3,25	-487839,647	-243935,825	-243892,519	11,541	11,303	0,238	2,059
	3,50	-487837,921	-243935,819	-243892,498	9,815	9,604	0,212	2,156
	3,75	-487836,450	-243935,814	-243892,479	8,344	8,157	0,187	2,247
	4,00	-487835,229	-243935,810	-243892,459	7,124	6,960	0,164	2,296
	4,25	-487834,223	-243935,806	-243892,438	6,117	5,979	0,139	2,266
	4,50	-487833,391	-243935,803	-243892,413	5,285	5,175	0,109	2,072

Ver legenda no Apêndice B.



*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular*

<b>Complexo 10</b> <b>NCH...NCH</b> <b>MP2/4-31G(d,p)</b>	<b>r</b>	<b>Energia Total</b>	<b><math>E_{fantasma\ 1}</math></b>	<b><math>E_{fantasma\ 2}</math></b>	<b>DE</b>	<b>DE'</b>	<b>BSSE</b>	<b>Erro %</b>
	2,2167	-488761,177	-244370,100	-244372,664	22,934	18,412	4,522	19,72
	2,25	-488761,134	-244370,455	-244372,579	22,891	18,100	4,791	20,93
	2,50	-488759,132	-244369,713	-244372,111	20,890	17,309	3,580	17,14
	2,75	-488755,991	-244369,459	-244371,768	17,748	14,763	2,985	16,82
	3,00	-488752,881	-244369,298	-244371,397	14,638	12,186	2,452	16,75
	3,25	-488750,106	-244369,207	-244370,921	11,864	9,978	1,886	15,90
	3,50	-488747,740	-244369,162	-244370,377	9,497	8,201	1,296	13,65
	3,75	-488745,834	-244369,141	-244369,876	7,592	6,817	0,774	10,20
	4,00	-488744,390	-244369,131	-244369,512	6,147	5,748	0,399	6,496
4,25	-488743,336	-244369,126	-244369,295	5,093	4,915	0,178	3,500	
4,50	-488742,565	-244369,123	-244369,189	4,323	4,254	0,069	1,591	

<b>Complexo 10</b> <b>NCH...NCH</b> <b>HF/4-31G(d,p)</b>	<b>r</b>	<b>Energia Total</b>	<b><math>E_{fantasma\ 1}</math></b>	<b><math>E_{fantasma\ 2}</math></b>	<b>DE</b>	<b>DE'</b>	<b>BSSE</b>	<b>Erro %</b>
	2,2919	-487240,289	-243610,448	-243611,406	20,525	18,435	2,089	10,18
	2,50	-487239,293	-243610,187	-243611,315	19,528	17,791	1,737	8,895
	2,75	-487236,866	-243610,050	-243611,278	17,101	15,537	1,564	9,144
	3,00	-487234,278	-243609,964	-243611,197	14,513	13,117	1,396	9,621
	3,25	-487231,900	-243609,918	-243611,007	12,136	10,975	1,160	9,560
	3,50	-487229,821	-243609,897	-243610,718	10,056	9,205	0,850	8,457
	3,75	-487228,085	-243609,888	-243610,411	8,320	7,786	0,534	6,422
	4,00	-487226,709	-243609,885	-243610,166	6,944	6,659	0,286	4,113
	4,25	-487225,652	-243609,882	-243610,012	5,887	5,757	0,130	2,208
4,50	-487224,840	-243609,881	-243609,933	5,075	5,025	0,050	0,978	

Ver legenda no Apêndice B.

*Estimativas dos Erros de Superposição do Conjunto de Base (BSSE) nas Energias dos Complexos 1, 2, 9 e 10 Variando a Distância Intermolecular*

<b>Complexo 10</b> <b>NCH...NCH</b> <b>HF/6-311G(d,p)</b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Energia Total</i></b>	<b><i>E<sub>fantasma 1</sub></i></b>	<b><i>E<sub>fantasma 2</sub></i></b>	<b><i>DE</i></b>	<b><i>DE'</i></b>	<b><i>BSSE</i></b>	<b><i>Erro %</i></b>
	2,3207	-487837,002	-243909,035	-243909,963	19,332	18,004	1,327	6,865
	2,50	-487836,285	-243909,031	-243909,764	18,614	17,490	1,125	6,041
	2,75	-487834,100	-243909,001	-243909,633	16,430	15,467	0,963	5,861
	3,00	-487831,705	-243908,962	-243909,578	14,034	13,165	0,870	6,196
	3,25	-487829,541	-243908,921	-243909,523	11,870	11,096	0,774	6,520
	3,50	-487827,699	-243908,883	-243909,444	10,028	9,371	0,657	6,553
	3,75	-487826,155	-243908,857	-243909,335	8,485	7,963	0,521	6,145
	4,00	-487824,870	-243908,841	-243909,208	7,200	6,821	0,378	5,255
	4,25	-487823,811	-243908,834	-243909,083	6,140	5,893	0,247	4,019
4,50	-487822,949	-243908,831	-243908,982	5,279	5,136	0,143	2,706	

<b>Complexo 10</b> <b>NCH...NCH</b> <b>HF/cc-PVTZ</b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Energia Total</i></b>	<b><i>E<sub>fantasma 1</sub></i></b>	<b><i>E<sub>fantasma 2</sub></i></b>	<b><i>DE</i></b>	<b><i>DE'</i></b>	<b><i>BSSE</i></b>	<b><i>Erro %</i></b>
	2,3369	-487889,542	-243935,863	-243936,390	17,927	17,289	0,638	3,559
	2,50	-487889,014	-243935,847	-243936,332	17,399	16,835	0,564	3,243
	2,75	-487887,116	-243935,834	-243936,243	15,501	15,039	0,462	2,978
	3,00	-487884,921	-243935,825	-243936,153	13,306	12,943	0,363	2,729
	3,25	-487882,905	-243935,818	-243936,091	11,290	10,997	0,293	2,598
	3,50	-487881,204	-243935,813	-243936,055	9,589	9,335	0,254	2,645
	3,75	-487879,803	-243935,809	-243936,029	8,188	7,965	0,223	2,719
	4,00	-487878,649	-243935,805	-243936,000	7,034	6,844	0,190	2,699
	4,25	-487877,693	-243935,802	-243935,964	6,078	5,928	0,151	2,479
4,50	-487876,896	-243935,800	-243935,922	5,281	5,174	0,107	2,023	

Ver legenda no Apêndice B.

**MP2/4-31G(d,p) – Complexo 1 (CNH...CNH)**

<i>r</i>	<i>Dq</i>					$G_{DA}$
	<i>Mülliken</i>	<i>NBO</i>	<i>TPAG</i>	<i>CHELPG</i>	<i>Corrigida</i>	
2,0703	0,09018	0,05236	0,01057	0,22184	0,09472	0,35369
2,25	0,06923	0,03440	0,01290	0,18288	0,07538	0,29552
2,50	0,04624	0,01940	0,01545	0,14549	0,05498	0,20537
2,75	0,02990	0,01113	0,01703	0,11298	0,03990	0,14952
3,00	0,01839	0,00644	0,01774	0,08799	0,28778	0,10887
3,25	0,01067	0,00368	0,01725	0,06964	0,02037	0,07510
3,50	0,00566	0,00201	0,01517	0,05011	0,01422	0,05255
3,75	0,00274	0,00102	0,01192	0,04054	0,00994	0,03745
4,00	0,00120	0,00047	0,00854	0,03138	0,00713	0,02538
4,25	0,00047	0,00021	0,00584	0,02449	0,00533	0,01880
4,50	0,00017	0,00008	0,00403	0,01957	0,00417	0,01489

**HF/4-31G(d,p) – Complexo 1 (CNH...CNH)**

<i>r</i>	<i>Dq</i>					$G_{DA}$
	<i>Mülliken</i>	<i>NBO</i>	<i>TPAG</i>	<i>CHELPG</i>	<i>Corrigida</i>	
2,2081	0,06010	0,03074	0,00691	0,20546	0,07183	0,30625
2,25	0,05649	0,02762	0,00748	0,19529	0,06809	0,28980
2,50	0,03802	0,01483	0,01036	0,15684	0,04957	0,20927
2,75	0,02468	0,00816	0,01215	0,12305	0,03608	0,15178
3,00	0,01535	0,00458	0,01311	0,09517	0,0261	0,10997
3,25	0,00897	0,00259	0,01311	0,07254	0,01864	0,07863
3,50	0,00482	0,00141	0,01184	0,05483	0,01317	0,05500
3,75	0,00236	0,00074	0,00958	0,04454	0,00933	0,03718
4,00	0,00104	0,00035	0,00701	0,03474	0,00676	0,02450
4,25	0,00042	0,00015	0,00487	0,02751	0,00508	0,01558
4,50	0,00015	0,00006	0,00339	0,02247	0,00398	0,00924

**HF/6-311G(d,p) – Complexo 1 (CNH...CNH)**

<i>r</i>	<i>Dq</i>					$G_{DA}$
	<i>Mülliken</i>	<i>NBO</i>	<i>TPAG</i>	<i>CHELPG</i>	<i>Corrigida</i>	
2,2722	0,02744	0,02245	0,00743	0,18363	0,05882	0,24418
2,50	0,02240	0,00874	0,00750	0,15239	0,04447	0,17694
2,75	0,01700	0,00408	0,00771	0,1204	0,03325	0,12740
3,00	0,01237	0,00211	0,00761	0,09423	0,02513	0,09624
3,25	0,00873	0,00122	0,00725	0,07369	0,01916	0,07666
3,50	0,00594	0,00078	0,00678	0,05714	0,01469	0,06399
3,75	0,00384	0,00054	0,00642	0,04730	0,01130	0,05418
4,00	0,00234	0,00037	0,00554	0,03763	0,00872	0,04515
4,25	0,00133	0,00024	0,00471	0,03012	0,00678	0,03649
4,50	0,00070	0,00015	0,00381	0,02449	0,00533	0,02856

**HF/cc-pVTZ – Complexo 1 (CNH...CNH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,2551	0,02933	0,02105	0,00654	0,18684	0,06371	0,26526
2,50	0,02095	0,00952	0,00657	0,15174	0,04707	0,17589
2,75	0,01567	0,00443	0,0065	0,11985	0,03506	0,12153
3,00	0,01171	0,00228	0,00623	0,09358	0,02648	0,08295
3,25	0,00831	0,00133	0,00556	0,07343	0,02025	0,05886
3,50	0,00556	0,00084	0,00506	0,05742	0,01564	0,04076
3,75	0,00359	0,00056	0,00453	0,04755	0,01221	0,02943
4,00	0,00225	0,00037	0,00399	0,03804	0,00962	0,02158
4,25	0,00137	0,00025	0,00348	0,03063	0,00766	0,01543
4,50	0,0008	0,00016	0,00299	0,02495	0,00616	0,0112

**MP2/4-31G(d,p) – Complexo 2 (CNH...NCH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
1,9931	0,04819	0,03241	0,03639	0,13396	0,06322	0,24352
2,25	0,03446	0,01743	0,02759	0,09316	0,04443	0,16915
2,50	0,0239	0,00964	0,02239	0,07679	0,03224	0,12547
2,75	0,01595	0,00540	0,01909	0,05972	0,02361	0,08653
3,00	0,00996	0,00307	0,01701	0,04544	0,01721	0,06114
3,25	0,00567	0,00174	0,01525	0,03388	0,01234	0,04198
3,50	0,0029	0,00093	0,01227	0,02648	0,00882	0,02775
3,75	0,00132	0,00048	0,00923	0,01882	0,00637	0,01825
4,00	0,00054	0,00021	0,00658	0,01499	0,00475	0,01178
4,25	0,00020	0,00009	0,00468	0,01137	0,00369	0,00755
4,50	0,00006	0,00004	0,00346	0,00894	0,00298	0,00498

**HF/4-31G(d,p) – Complexo 2 (CNH...NCH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,0992	0,03009	0,01725	0,03147	0,11063	0,04844	0,21279
2,25	0,02467	0,01153	0,02678	0,09447	0,03926	0,17120
2,50	0,01726	0,00597	0,02121	0,06983	0,02825	0,11981
2,75	0,01168	0,00312	0,01747	0,05493	0,02067	0,08448
3,00	0,00741	0,00166	0,01507	0,04271	0,01521	0,05872
3,25	0,00428	0,00091	0,01309	0,03224	0,01114	0,04202
3,50	0,00221	0,00049	0,01080	0,02369	0,00816	0,02914
3,75	0,00102	0,00025	0,00831	0,01796	0,00605	0,01925
4,00	0,00042	0,00012	0,69633	0,01373	0,00461	0,01252
4,25	0,00015	0,00004	0,00449	0,01042	0,00363	0,00787
4,50	0,00005	0,00001	0,00341	0,0086	0,00295	0,00438

**HF/6-311G(d,p) – Complexo 2 (CNH...NCH)**

<i>r</i>	<i>Dq</i>					$G_{DA}$
	<i>Mülliken</i>	<i>NBO</i>	<i>TPAG</i>	<i>CHELPG</i>	<i>Corrigida</i>	
2,1036	0,02540	0,01080	0,03052	0,10342	0,04828	0,18362
2,25	0,02221	0,00649	0,02510	0,08855	0,03962	0,14253
2,50	0,01690	0,00283	0,01909	0,06560	0,02892	0,09380
2,75	0,01237	0,00135	0,01522	0,05195	0,02155	0,06403
3,00	0,00883	0,00072	0,01248	0,04094	0,01629	0,04544
3,25	0,00606	0,00045	0,01052	0,03114	0,01244	0,03279
3,50	0,00391	0,00033	0,00901	0,02317	0,00955	0,02394
3,75	0,00234	0,00023	0,00765	0,01705	0,00737	0,01721
4,00	0,00129	0,00016	0,00630	0,01319	0,00574	0,01229
4,25	0,00065	0,00010	0,00534	0,00982	0,00453	0,00862
4,50	0,00031	0,00006	0,00392	0,00795	0,00364	0,00588

**HF/cc-pVTZ – Complexo 2 (CNH...NCH)**

<i>r</i>	<i>Dq</i>					$G_{DA}$
	<i>Mülliken</i>	<i>NBO</i>	<i>TPAG</i>	<i>CHELPG</i>	<i>Corrigida</i>	
2,101	0,02732	0,01061	0,02847	0,09590	0,05409	0,18355
2,25	0,02119	0,00605	0,02316	0,07899	0,04413	0,14016
2,50	0,01540	0,00246	0,01697	0,05895	0,03211	0,08946
2,75	0,01153	0,00113	0,01283	0,04668	0,02397	0,05921
3,00	0,00808	0,00061	0,00692	0,03686	0,01821	0,04148
3,25	0,00536	0,00037	0,01023	0,02796	0,01403	0,03013
3,50	0,00348	0,00025	0,00838	0,02092	0,01095	0,02237
3,75	0,00224	0,00018	0,00576	0,01563	0,00866	0,01681
4,00	0,00138	0,00013	0,00485	0,01189	0,00692	0,01189
4,25	0,00080	0,00009	0,00409	0,00891	0,00559	0,00902
4,50	0,00043	0,00006	0,00341	0,00730	0,00455	0,00654

**MP2/4-31G(d,p) – Complexo 9 (NCH...CNH)**

<i>r</i>	<i>Dq</i>					$G_{DA}$
	<i>Mülliken</i>	<i>NBO</i>	<i>TPAG</i>	<i>CHELPG</i>	<i>Corrigida</i>	
2,3078	0,05247	0,02911	0,01029	0,14492	0,06551	0,33571
2,50	0,03840	0,01530	0,01108	0,12139	0,05143	0,26564
2,75	0,02506	0,00923	0,01249	0,09753	0,03753	0,18995
3,00	0,01584	0,00569	0,01386	0,07878	0,02729	0,14012
3,25	0,00948	0,00350	0,01454	0,06208	0,01946	0,09889
3,50	0,00525	0,00208	0,01373	0,04806	0,01357	0,06827
3,75	0,00265	0,00114	0,01141	0,03616	0,00941	0,04674
4,00	0,00121	0,00058	0,00846	0,02960	0,00666	0,03243
4,25	0,00050	0,00025	0,00584	0,02350	0,00489	0,02329
4,50	0,00018	0,00010	0,00399	0,01918	0,00378	0,01751

Estimativas de Cargas Transferidas e de  $G_{DA}$  para os Complexos 1, 2, 9 e 10.

**HF/4-31G(d,p) – Complexo 9 (NCH...CNH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,4192	0,04646	0,01782	0,00876	0,13577	0,05324	0,29106
2,50	0,04061	0,01468	0,00889	0,12608	0,04815	0,26291
2,75	0,02642	0,00814	0,01017	0,10180	0,03530	0,19222
3,00	0,01666	0,00461	0,01127	0,08232	0,02576	0,14020
3,25	0,00996	0,00265	0,01189	0,06245	0,01857	0,10145
3,50	0,00552	0,00150	0,01142	0,04905	0,01321	0,07186
3,75	0,00279	0,00081	0,00972	0,03834	0,00936	0,04940
4,00	0,00127	0,00040	0,00739	0,03196	0,00675	0,03251
4,25	0,00052	0,00017	0,00523	0,02525	0,00504	0,02068
4,50	0,00020	0,00008	0,00364	0,02035	0,00392	0,01275

**HF/6-311G(d,p) – Complexo 9 (NCH...CNH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,5371	0,02052	0,00860	0,00776	0,12034	0,03716	0,21511
2,75	0,01699	0,00484	0,00706	0,10148	0,02975	0,15844
3,00	0,01283	0,00267	0,00665	0,08360	0,02301	0,11219
3,25	0,00938	0,00160	0,00629	0,06493	0,01795	0,08131
3,50	0,00664	0,00105	0,00596	0,05276	0,01405	0,05967
3,75	0,00448	0,00071	0,00565	0,04277	0,01099	0,04375
4,00	0,00284	0,00049	0,00525	0,03630	0,00859	0,03213
4,25	0,00169	0,00034	0,00467	0,02919	0,00672	0,02331
4,50	0,00093	0,00021	0,00393	0,02392	0,00528	0,01682

**HF/cc-pVTZ – Complexo 9 (NCH...CNH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,5219	0,01908	0,00986	0,00744	0,1190	0,04045	0,23339
2,75	0,01552	0,00504	0,00628	0,09906	0,03153	0,16705
3,00	0,01215	0,00257	0,00547	0,08174	0,02435	0,11707
3,25	0,00893	0,00142	0,00490	0,06363	0,01901	0,08333
3,50	0,00616	0,00086	0,00446	0,05183	0,01495	0,06036
3,75	0,00408	0,00055	0,00406	0,04252	0,01184	0,04442
4,00	0,00263	0,00036	0,00366	0,03612	0,00943	0,03271
4,25	0,00166	0,00025	0,00327	0,02926	0,00757	0,02463
4,50	0,00100	0,00017	0,00289	0,02413	0,00612	0,01787

**MP2/4-31G(d,p) – Complexo 10 (NCH...NCH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,2167	0,03500	0,01517	0,04398	0,07523	0,04398	0,22158
2,25	0,03349	0,01350	0,04204	0,07335	0,04203	0,21002
2,50	0,02381	0,00779	0,03039	0,05824	0,03039	0,15322
2,75	0,01644	0,00458	0,02235	0,04605	0,02235	0,11086
3,00	0,01067	0,00277	0,01641	0,03582	0,01641	0,08023
3,25	0,00634	0,00168	0,01187	0,02886	0,01187	0,05478
3,50	0,00338	0,00100	0,00846	0,02218	0,00846	0,03710
3,75	0,00160	0,00054	0,00605	0,01674	0,00605	0,02455
4,00	0,00068	0,00025	0,00445	0,01275	0,00444	0,01649
4,25	0,00025	0,00011	0,00341	0,01006	0,00341	0,01099
4,50	0,00009	0,00003	0,00273	0,00797	0,00272	0,00755

**HF/4-31G(d,p) – Complexo 10 (NCH...NCH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,2919	0,02316	0,01040	0,02525	0,05331	0,03669	0,20283
2,50	0,01751	0,00610	0,01993	0,04450	0,02789	0,15189
2,75	0,01223	0,00321	0,01601	0,03570	0,02047	0,10807
3,00	0,00804	0,00172	0,01393	0,02787	0,01515	0,07695
3,25	0,00483	0,00095	0,01251	0,02252	0,01117	0,05471
3,50	0,0026	0,00053	0,01075	0,01679	0,00821	0,03833
3,75	0,00124	0,00029	0,00855	0,01305	0,00608	0,02568
4,00	0,00053	0,00013	0,00640	0,01010	0,00461	0,01685
4,25	0,00020	0,00006	0,00471	0,00814	0,00362	0,01057
4,50	0,00007	0,00002	0,00355	0,00638	0,00293	0,00626

**HF/6-311G(d,p) – Complexo 10 (NCH...NCH)**

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,3207	0,02073	0,00534	0,02297	0,05174	0,03342	0,16516
2,50	0,01744	0,00318	0,01829	0,04408	0,02704	0,12596
2,75	0,01311	0,00169	0,01411	0,03552	0,02046	0,08852
3,00	0,00966	0,00101	0,01134	0,02838	0,01572	0,06389
3,25	0,00690	0,00066	0,00952	0,02360	0,01221	0,04717
3,50	0,00465	0,00047	0,00829	0,01818	0,00951	0,03466
3,75	0,00291	0,00035	0,00727	0,01440	0,00741	0,02546
4,00	0,00168	0,00025	0,00622	0,01129	0,00578	0,01858
4,25	0,00089	0,00016	0,00511	0,00909	0,00456	0,01311
4,50	0,00044	0,00009	0,00406	0,00711	0,00364	0,00914

Estimativas de Cargas Transferidas e de  $G_{DA}$  para os Complexos 1, 2, 9 e 10.

HF/cc-pVTZ – Complexo 10 (NCH...NCH)

$r$	$Dq$					$G_{DA}$
	Mülliken	NBO	TPAG	CHELPG	Corrigida	
2,3369	0,01717	0,00477	0,02114	0,04122	0,03664	0,16157
2,50	0,01491	0,00272	0,01656	0,03535	0,03008	0,12403
2,75	0,01192	0,00125	0,01198	0,02832	0,02279	0,08505
3,00	0,00873	0,00065	0,00931	0,02293	0,01760	0,06060
3,25	0,00596	0,00038	0,00758	0,01939	0,01375	0,04477
3,50	0,00398	0,00026	0,00631	0,01510	0,01086	0,03393
3,75	0,00264	0,00020	0,00533	0,01202	0,00865	0,02590
4,00	0,00170	0,00015	0,00458	0,00956	0,00696	0,01956
4,25	0,00103	0,00011	0,00396	0,00776	0,00563	0,01481
4,50	0,00058	0,00007	0,00337	0,00609	0,00459	0,01091

Unidades:  $r$  em (Angstrom);

$Dq$  em (e);

$G_{DA}$  em ( $E_h^{-1}$ ).



*Estimativas de Carga Transferida ( $Dq^{corr}$ ) e de  $G_{DA}$  para os Complexos 3, 4, 5, 6, 7 e 8*

**Complexo 3**

Nível	MP2/4-31G(d,p)		HF/4-31G(d,p)		HF/6-311G(d,p)		HF/cc-pVTZ	
	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$
<i>Equil.</i>	0,13130	0,44002	0,09488	0,39913	0,08757	0,34349	0,09221	0,34778
2,25	0,09056	0,27504	0,07897	0,33055	0,07650	0,29111	0,07991	0,29333
2,50	0,06722	0,19981	0,05815	0,24027	0,05676	0,19590	0,0582	0,19664
2,75	0,04991	0,14620	0,04302	0,17557	0,04266	0,13320	0,04307	0,13149
3,00	0,03671	0,10438	0,03173	0,12881	0,03228	0,09289	0,03257	0,08967
3,25	0,02652	0,07200	0,02315	0,09361	0,02460	0,06698	0,02507	0,06303
3,50	0,01934	0,04932	0,01668	0,06695	0,01888	0,04898	0,01956	0,04576
3,75	0,01321	0,03010	0,01198	0,04756	0,01456	0,03600	0,01544	0,03364
4,00	0,00945	0,01802	0,00875	0,03123	0,01129	0,02642	0,01236	0,02519
4,25	0,00702	0,01129	0,00661	0,01983	0,00881	0,01899	0,01000	0,01864
4,50	0,00547	0,00732	0,00519	0,01204	0,00696	0,01363	0,00818	0,01422

$Dq^{corr}$  em unidades de (e)  
 $G_{DA}$  em unidades de ( $E_h^{-1}$ )

**Complexo 4**

Nível	MP2/4-31G(d,p)		HF/4-31G(d,p)		HF/6-311G(d,p)		HF/cc-pVTZ	
	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$
<i>Equil.</i>	0,06351	0,24523	0,04779	0,21036	0,04917	0,18034	0,05466	0,18185
2,25	0,04417	0,16747	0,03903	0,17003	0,04075	0,14091	0,04494	0,13987
2,50	0,03218	0,12087	0,02820	0,11868	0,02985	0,09267	0,03290	0,08941
2,75	0,02377	0,08604	0,02079	0,08350	0,02229	0,06301	0,02475	0,05937
3,00	0,01754	0,06122	0,01546	0,05915	0,01691	0,04458	0,01895	0,04118
3,25	0,01281	0,04230	0,01149	0,04169	0,01297	0,03237	0,01468	0,03020
3,50	0,00929	0,02826	0,00854	0,02880	0,01001	0,02334	0,01151	0,02251
3,75	0,00681	0,01900	0,00643	0,01939	0,00778	0,01696	0,00915	0,01662
4,00	0,00514	0,01167	0,00496	0,01261	0,00610	0,01204	0,00735	0,01239
4,25	0,00403	0,00743	0,00394	0,00795	0,00486	0,00816	0,00597	0,00894
4,50	0,00327	0,0043	0,00322	0,00453	0,00394	0,00584	0,00490	0,00649

$Dq^{corr}$  em unidades de (e)  
 $G_{DA}$  em unidades de ( $E_h^{-1}$ )

*Estimativas de Carga Transferida ( $Dq^{corr}$ ) e de  $G_{DA}$  para os Complexos 3, 4, 5, 6, 7 e 8*

**Complexo 5**

Nível <i>r</i>	MP2/4-31G(d,p)		HF/4-31G(d,p)		HF/6-311G(d,p)		HF/cc-pVTZ	
	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$
<i>Equil.</i>	0,13237	0,44902	0,09657	0,36566	0,08176	0,32327	0,08749	0,33837
2,25	0,08721	0,30150	0,07834	0,29857	0,07006	0,27095	0,07402	0,27951
2,50	0,0634	0,22000	0,05698	0,21856	0,05162	0,18421	0,05471	0,19118
2,75	0,04608	0,16142	0,04154	0,16053	0,03874	0,12623	0,0411	0,1302
3,00	0,03325	0,11448	0,03017	0,11737	0,02941	0,08879	0,03129	0,09013
3,25	0,02366	0,08126	0,02172	0,08501	0,02253	0,06405	0,0241	0,06379
3,50	0,01665	0,05696	0,01551	0,06005	0,01738	0,04684	0,01876	0,04600
3,75	0,01061	0,04015	0,01112	0,04090	0,01347	0,03442	0,01474	0,03343
4,00	0,00852	0,02978	0,00817	0,02695	0,01049	0,02559	0,0117	0,02493
4,25	0,00643	0,02256	0,00622	0,01718	0,00823	0,01858	0,00939	0,01819
4,50	0,00508	0,01685	0,00493	0,01028	0,00654	0,01317	0,00762	0,01321

$Dq^{corr}$  em unidades de (e)  
 $G_{DA}$  em unidades de ( $E_h^{-1}$ )

**Complexo 6**

Nível <i>r</i>	MP2/4-31G(d,p)		HF/4-31G(d,p)		HF/6-311G(d,p)		HF/cc-pVTZ	
	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$
<i>Equil.</i>	0,08845	0,31182	0,06555	0,25684	0,06602	0,23283	0,07450	0,23899
2,25	0,05102	0,17752	0,04500	0,17739	0,04539	0,14856	0,05085	0,14732
2,50	0,03695	0,12624	0,03245	0,12573	0,03323	0,0993	0,03727	0,09527
2,75	0,02709	0,09188	0,02384	0,08978	0,02486	0,06885	0,02802	0,06405
3,00	0,01983	0,06457	0,01765	0,06428	0,01891	0,04961	0,02146	0,04544
3,25	0,01436	0,04589	0,01305	0,04563	0,01454	0,03677	0,01667	0,03367
3,50	0,01035	0,03043	0,00967	0,03173	0,01126	0,02735	0,01312	0,02560
3,75	0,00755	0,02036	0,00726	0,02147	0,00878	0,02020	0,01045	0,01947
4,00	0,00569	0,01499	0,00560	0,01392	0,0069	0,01464	0,00842	0,01466
4,25	0,00447	0,00941	0,00446	0,00841	0,00551	0,0104	0,00686	0,01074
4,50	0,00363	0,00701	0,00366	0,00491	0,00447	0,00715	0,00564	0,00779

$Dq^{corr}$  em unidades de (e)  
 $G_{DA}$  em unidades de ( $E_h^{-1}$ )

*Estimativas de Carga Transferida ( $Dq^{corr}$ ) e de  $G_{DA}$  para os Complexos 3, 4, 5, 6, 7 e 8*

**Complexo 7**

Nível	MP2/4-31G(d,p)		HF/4-31G(d,p)		HF/6-311G(d,p)		HF/cc-pVTZ	
	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$
<i>Equil.</i>	0,20500	0,66014	0,13498	0,48779	0,12721	0,44661	0,12932	0,45186
2,25	0,10636	0,34153	0,09204	0,33999	0,08871	0,30107	0,09097	0,30539
2,50	0,07860	0,25167	0,06773	0,25050	0,06614	0,20554	0,06716	0,20756
2,75	0,05823	0,19586	0,05015	0,18579	0,04996	0,14204	0,05038	0,14090
3,00	0,04287	0,13623	0,03711	0,13794	0,03799	0,10104	0,03859	0,09754
3,25	0,03109	0,09818	0,02695	0,10145	0,02912	0,07395	0,03010	0,06958
3,50	0,02217	0,06938	0,01981	0,07322	0,02249	0,05517	0,02377	0,05119
3,75	0,01573	0,04957	0,01440	0,05132	0,01748	0,04134	0,01896	0,03814
4,00	0,01136	0,03446	0,01065	0,03451	0,01367	0,03094	0,01529	0,02914
4,25	0,00852	0,02530	0,00815	0,02216	0,01078	0,02286	0,01246	0,02210
4,50	0,00670	0,02290	0,00648	0,01349	0,00861	0,01673	0,01026	0,01671

$Dq^{corr}$  em unidades de (e)  
 $G_{DA}$  em unidades de ( $E_h^{-1}$ )

**Complexo 8**

Nível	MP2/4-31G(d,p)		HF/4-31G(d,p)		HF/6-311G(d,p)		HF/cc-pVTZ	
	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$	$Dq^{corr}$	$G_{DA}$
<i>Equil.</i>	0,09044	0,31716	0,0656	0,25626	0,06811	0,23224	0,07668	0,24084
2,25	0,05114	0,17544	0,04515	0,17649	0,0471	0,14743	0,05224	0,14749
2,50	0,0372	0,12518	0,03272	0,12475	0,03465	0,09818	0,03853	0,09566
2,75	0,02751	0,09123	0,02423	0,089	0,02603	0,06809	0,02922	0,06438
3,00	0,0204	0,06558	0,01815	0,06358	0,01988	0,04893	0,0226	0,04571
3,25	0,01502	0,04519	0,01363	0,04522	0,01537	0,0361	0,0177	0,03387
3,50	0,01102	0,03075	0,01026	0,0314	0,01131	0,02659	0,01402	0,02565
3,75	0,00817	0,02146	0,00782	0,02151	0,00942	0,01978	0,01123	0,01952
4,00	0,00624	0,01349	0,00612	0,01407	0,00748	0,01427	0,00911	0,01454
4,25	0,00494	0,00891	0,00492	0,00859	0,00602	0,0103	0,00747	0,01058
4,50	0,00405	0,0056	0,00407	0,00514	0,00494	0,00703	0,00619	0,00776

$Dq^{corr}$  em unidades de (e)  
 $G_{DA}$  em unidades de ( $E_h^{-1}$ )