



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA



**LAYS DANTAS MATOS**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA LIGAÇÃO CO EM SISTEMAS CONTENDO CO<sub>2</sub> E  
MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO PONTO DE VISTA DO MODELO DE RECOBRIMENTO.**

**CAMPINA GRANDE  
2022**

**LAYS DANTAS MATOS**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA LIGAÇÃO CO EM SISTEMAS CONTENDO CO<sub>2</sub> E  
MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO PONTO DE VISTA DO MODELO DE RECOBRIMENTO.**

Trabalho de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Teórica e Computacional.

**Orientador:** Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior.

**CAMPINA GRANDE  
2022**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

M433e Matos, Lays Dantas.

Estudo computacional da ligação CO em sistemas contendo CO<sub>2</sub> e moléculas diatômicas do ponto de vista do modelo de recobrimento [manuscrito] / Lays Dantas Matos. - 2022.

43 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação : Prof. Dr. Renaldo Tenório Moura Júnior, Departamento de Química - CCT. "

1. Propriedade de sobreposição. 2. Propriedades QTAIM.  
3. Ligações químicas. I. Título

21. ed. CDD 541.28

LAYS DANTAS MATOS


**ESTUDO COMPUTACIONAL DA LIGAÇÃO CO EM SISTEMAS CONTENDO CO<sub>2</sub> E  
MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO PONTO DE VISTA DO MODELO DE RECOBRIMENTO.**

Trabalho de Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química  
da Universidade Estadual da Paraíba,  
como requisito parcial à obtenção do título  
de Mestre em Química

Área de concentração: Química teórica e  
computacional.

Aprovada em: 22 / 12 / 2022 .


**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Renaldo Tenório Moura Júnior  
(Orientador) Universidade Federal da  
Paraíba (UFPB)



Prof. Dr. Juracy Regis de Lucena  
Júnior Universidade Estadual da  
Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Eduardo de Castro  
Aguiar Universidade de Aveiro

“Deve-se aprender sempre, até mesmo com um inimigo.”  
Isaac Newton

## RESUMO

Nos últimos anos, as emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera aumentaram devido a queima de combustíveis fósseis. Além disso, muitas indústrias liberam gases de efeito estufa que são responsáveis pelas mudanças climáticas do planeta. Dessa forma, a redução das emissões de  $\text{CO}_2$  na atmosfera é crucial para melhorar o clima, mas esse processo de redução é considerado um longo caminho a ser percorrido. Os combustíveis fósseis possuem um papel imprescindível na geração de energia. Sendo assim, a captura de  $\text{CO}_2$  tornou-se uma questão essencial que precisa ser resolvida. Diante do exposto, a literatura tem reportado que os líquidos iônicos (LIs) apresentam um potencial para captura de  $\text{CO}_2$ , estimulando muitos pesquisadores a explorar várias estruturas moleculares. Bhargava e Balasubramanian investigaram a interação detalhada de uma molécula de  $\text{CO}_2$  com diferentes ânions usados em LIs baseados na teoria do funcional da densidade. No presente trabalho, relatamos a comparação de nosso modelo de recobrimento de ligações químicas (OP) com o modelo da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM). Nessa perspectiva, os sistemas estudados foram  $\text{CO}_2 \cdots \text{X}$ , onde  $\text{X} = \text{CO}_2$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{ClBr}$ ,  $\text{BrCl}$  e  $\text{BrBr}$ . Esse tipo de estudo pode revelar características e interpretações importantes sobre os sistemas de interesse. As geometrias dos compostos estudados foram otimizadas no nível  $\omega\text{B97X-D}$  com o conjunto de bases aug-cc-pVDZ usando o programa GAMESS. Orbitais moleculares localizados, utilizados no escopo do modelo de recobrimento, foram obtidos usando o método Pipek- Mezei. As propriedades de recobrimento ( $\alpha_{OP, qOP}$  e  $J^{intra}$ ) foram calculadas usando nosso software ChemBOS enquanto a análise QTAIM foi realizada usando o software MULTIWFN. Os modelos computacionais utilizados de análise de ligação química estão fornecendo resultados interessantes que precisam ser analisados de forma mais aprofundada e é necessário a comparação com os resultados da literatura baseados em interações ácido-base de Lewis.

**Palavras-chave:** interações; propriedade de sobreposição; propriedades QTAIM.

## ABSTRACT

In recent years, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) levels in the atmosphere have increased due to the burning of fossils. In addition, many industries release greenhouse gases that are responsible for the planet's climate change. Thus, the reduction of CO<sub>2</sub> derivatives in the atmosphere is crucial to improve the climate, but this reduction process is considered a long way to go. Fossil fuels play an essential role in energy generation. Therefore, CO<sub>2</sub> capture has become an essential issue that needs to be resolved. Given the above, the literature has reported that ionic liquids (ILs) have a potential for CO<sub>2</sub> capture, encouraging many researchers to explore various molecular structures. Bhargava and Balasubramanian investigated a detailed interaction of a CO<sub>2</sub> molecule with different anions used in ILs based on density functional theory. In the present work, we report the comparison of our overlap (OP) model with the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) model. In this perspective, the systems studied were CO<sub>2</sub>... X, where X = CO<sub>2</sub>, BrF, ClBr, BrCl and BrBr. This type of study can reveal important characteristics and interpretations about the systems of interest. The geometries of the studied compounds were optimized at the  $\omega$ B97X-D level with the aug-cc-pVDZ base set using the GAMESS program. Localized molecular orbital, using no overlap model, were performed using the Pipek-Mezzi method. Recovery properties ( $\alpha_{OP, QOP}$  and  $J_{OP}$ ) were calculated using our ChemBOS software while a QTAIM analysis was performed using MULTIWFN software. The computational models used for chemical bonding analysis are providing pertinent results that need to be further derived and are needed in comparison with the literature results based on Lewis acid-base interactions.

**Keywords:** interactions; overlap properties; QTAIM properties

## LISTA DE FIGURA

**Figura 1.** Os modelos de ligação para as interações entre moléculas de CO<sub>2</sub> e entre a molécula dedihalogênio XY (X = Cl, Br e Y = F, Cl, Br) e CO<sub>2</sub>.

**Figura 2.** Geometrias otimizadas dos complexos estudados.

**Figura 3.** Esquemática da determinação de propriedades de recobrimento.

**Figura 4.** Localização dos pontos críticos de ligação, BCP, encontrados para todos os sistemas estudados.

**Figura 5.** Esquemática das etapas da metodologia computacional.

**Figura 6.** Propriedades calculadas de interações intermoleculares para o Modelo de ligação I: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{op}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP}^{\frac{e}{\alpha_n^3}}$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}^{\frac{e}{\alpha_0^3}}$  da densidade no BCP.

**Figura 7.** Propriedades calculadas de interações intermoleculares para o Modelo de ligação II: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{op}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP}^{\frac{e}{\alpha_n^3}}$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}^{\frac{e}{\alpha_0^3}}$  da densidade no BCP.

**Figura 8.** Propriedades calculadas de interações intermoleculares para o Modelo de ligação III: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{op}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP}^{\frac{e}{\alpha_n^3}}$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}^{\frac{e}{\alpha_0^3}}$  da densidade no BCP.

**Figura 9.** Propriedades calculadas de interações intermoleculares para o Modelo de ligação IV: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{op}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP}^{\frac{e}{\alpha_n^3}}$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}^{\frac{e}{\alpha_0^3}}$  da densidade no BCP.

**Figura 10.** Representação dos LMO obtidos para as geometrias otimizadas.



## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Propriedades de ligação química calculadas para o CO: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{op}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP} \frac{e}{\text{Å}^3}$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP} \frac{e}{\text{Å}^3}$  da densidade no BCP.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCP	Bond Critical Point
ChemBOS	Chemical Bond Overlap Software
CMO	Canonical Molecular Orbital
CP	Critical Point
DFT	Density Functional Theory
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
LMO	Localized Molecular Orbital
LDA	Aproximação da Densidade
LSDA	Aproximação da Densidade de Spin Local
OP	Overlap Properties
QTAIM	Quantum Theory Atoms in Molecules

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	12
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	12
<b>2.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	12
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	13
3.1	<i>INTERAÇÃO ENTRE A MOLÉCULA DE DIALOHOGÊNIO</i> .....	13
3.1.1	<i>O CARBONO E O DIÓXIDO DE CARBONO</i> .....	13
3.1.2	<i>HALOGÊNIO</i> .....	14
3.2	<i>DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS</i> .....	14
3.3	<i>MECÂNICA QUÂNTICA</i> .....	16
3.4.	<i>TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE</i> .....	17
3.4.1	<i>FUNCIONAIS DA DENSIDADE</i> .....	17
3.4.2	<i>FUNCIONAIS LOCAIS (LDA E LSDA)</i> .....	18
3.4.3	<i>FUNCIONAIS DEPENDENTES DE GRADIENTE (GGA E GEA)</i> .....	18
3.4.4	<i>FUNCIONAIS NÃO LOCAIS (HÍBRIDOS DFT E META-GGA)</i> .....	19
3.5	<i>CÁLCULO DAS PROP. DE RECOBRIMENTO USANDO O CHEMBOS</i>	19
3.6	<i>MODELO DE RECOBRIMENTO</i> .....	20
3.6.1	<i>DENSIDADE ELETRÔNICA DE RECOBRIMENTO</i> .....	21
3.6.2	<i>REPULSÃO DA DENSIDADE DE RECOBRIMENTO</i> .....	21
3.6.3	<i>POLARIZABILIDADE DE RECOBRIMENTO</i> .....	21
3.6.4	<i>LAPLACIANO DA DENSIDADE</i> .....	22
3.7	<i>MODELO QTAIM</i> .....	22
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA COMPUTACIONAL</b> .....	25
4.1	<i>OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA</i> .....	25
4.2	<i>LOCALIZAÇÃO DE ORBITAIS MOLECULARES - LMO</i> .....	26
4.3	<i>CÁLCULO DAS PROP. DE RECOBRIMENTO USANDO O CHEMBOS</i>	26
4.4	<i>ANÁLISE DE TOPOLOGIA QTAIM</i> .....	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	28
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	39
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	40
	<b>ANEXO A – INPUT PARA SUBMISSÃO DE CÁLCULOS</b> .....	43

## 1 INTRODUÇÃO

Existem diversos mecanismos de interação que já foram estudados e registrados pela literatura, e um desses mecanismos é o da interação da molécula de  $\text{CO}_2$  e os halogênios (Cl, F, Br), onde é possível encontrar inúmeras pesquisas experimentais e teóricas (com diferentes métodos computacionais), como por exemplo, nos trabalhos publicados por Xing Yang, Pan- Pan Zhou et. al., 2015. Um dos objetivos deste trabalho é aplicar o modelo de recobrimento para esse mecanismo. Essas interações foram escolhidas para que tivéssemos um entendimento mais aprofundado das suas propriedades de recobrimento, que podem revelar aspectos importantes, tais como: a natureza da ligação formada sob o enfoque das propriedades de recobrimento.

É possível identificar as ligações que fazem parte de diversas realidades presentes em nosso dia a dia. Utilizando as ferramentas adequadas este trabalho busca analisar as ligações e os formatos de ligações entre a molécula de  $\text{CO}_2$  e os halogênios, partindo do pressuposto que as emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que vêm da combustão de combustíveis fósseis e outras indústrias são a principal fonte de gases de efeito estufa responsáveis pelas mudanças climáticas globais (Quadrelli, 2007). Como sabemos a redução das emissões de  $\text{CO}_2$  na fonte é crucial para a melhoria do clima, porém é perceptível que temos um longo caminho a ser percorrido para reduzir o uso de combustíveis fósseis devido ao escasso incentivo financeiro para pesquisas (Damas, 2014).

Foi criado por Bader um método para estudar a estrutura eletrônica e principalmente as ligações químicas. Este método foi chamado de Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM - Quantum Theory of Atoms in Molecules), este modelo quântico é considerado inovador no estudo das ligações químicas, mas também eficiente na caracterização de interações intra e/ou intermoleculares (Grabowski, 2004).

Os conceitos da QTAIM, estão contidas em sua densidade eletrônica molecular. E mesmo sendo uma das primeiras propriedades observáveis usadas na ciência, foi de grande relevância na implementação da Teoria do Funcional de Densidade (DFT - Density Functional Theory) por Hohenberg, Kohn e Shama (Morgo, 1995).

A obtenção das propriedades dos sistemas mencionados acima utilizaremos o chamado modelo de recobrimento que foi expandido e reformulado (MOURA, 2013), sendo desenvolvido um programa computacional que permite a obtenção de propriedades de recobrimento para sistemas moleculares. Esse programa computacional ChemBOS (do inglês, Chemical Bond Overlap Software), permite a obtenção das propriedades de recobrimento de ligações químicas utilizando orbitais moleculares localizados, através de uma combinação linear de orbitais moleculares canônicos (OMC). Algumas das propriedades de recobrimento são: a polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha$ OP), carga de recobrimento (qOP), repulsão intra-recobrimento (*J<sub>intra</sub>*); que é a repulsão de Coulomb entre a densidade populacional e ela mesmo, que configura o grau de compactação da região de recobrimento. Todas essas propriedades apresentam relações com a natureza da ligação química, tais como: a polarizabilidade da ligação, repulsão dipolo-dipolo, dentre outros, isso se deve as ligações possuírem características diferentes em situações distintas, além disso é possível a obtenção de um mapa da densidade de recobrimento (MOURA, 2013).

Desta forma, nesse trabalho serão apresentados, estudos comparativos fazendo uso do modelo de Propriedades de Sobreposição (OP) com as análises da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), para analisar as interações entre CO<sub>2</sub>, moléculas de dihalogênio XY (X=Cl, Br e Y = F, Cl, Br) e CO<sub>2</sub>.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa objetiva a aplicação do modelo OP, método de análise de ligações químicas, para analisar a ligação CO em sistemas contendo a molécula de CO<sub>2</sub> interagindo com moléculas de dihalogênio XY (X = Cl, Br e Y = F, Cl, Br). Objetiva-se também comparar o modelo de recobrimento com a Teoria Quântica de Átomos e Moléculas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Obter a geometria otimizada dos sistemas;
- b. Obter os orbitais moleculares localizados para todos os sistemas moleculares;
- c. Obter as propriedades de recobrimento das ligações químicas do modelo OP;
- d. Obter as propriedades das ligações químicas com o modelo QAIM;
- e. Realizar o estudo comparativo entre as propriedades OP e QAIM;

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, com o aporte da literatura, serão apresentados apontamentos que servem de base para melhorar a compreensão sobre as interações nesse estudo computacional. São apresentadas definições relacionadas com DFT, interações entre as moléculas de dihalogênio XY (X = Cl, Br e Y = F, Cl, Br) e CO<sub>2</sub>, modelo de recobrimento (densidade eletrônica de recobrimento, repulsão da densidade de recobrimento, polarizabilidade de recobrimento) e o modelo QTAIM.

#### 3.1. INTERAÇÃO ENTRE A MOLÉCULA DE DIHALOGÊNIO

Existem características únicas que são observadas no CO<sub>2</sub>, uma delas é que o seu átomo de carbono pode interagir com o oxigênio que é eletronegativo, nas configurações paralelas na forma de T e também em paralelo com a molécula de CO<sub>2</sub>, enquanto o átomo de O de CO<sub>2</sub> pode efetuar interações C O e de ligações de hidrogênio C-H..O. Levando em consideração essas interações temos como resultado, que os átomos de CO<sub>2</sub> podem servir como aceitadores e doadores de elétrons, respectivamente. Isso indica que a captura de CO<sub>2</sub> pode ser realizada tomando vantagem de interações não covalentes fracas envolvendo tanto o átomo carbono quanto o oxigênio (Raveendran e colaboradores, 2002).

Os Halogênios são capazes de formar a uma relação complementar com átomos de C e O de CO<sub>2</sub> eletronicamente, pôr em sua natureza poderem atuarem como aceitadores e doares de elétrons simultaneamente (Zhou, 2011).

##### 3.1.1 O CARBONO E O DIÓXIDO DE CARBONO

Um dos constituintes fundamentais da vida, que está entre os dez elementos mais abundantes do Universo, é o carbono. Em nosso planeta, o carbono, está presente em todas as substâncias orgânicas, dentre elas o ácido desoxirribonucléico (DNA), como também nos combustíveis fósseis (Andrade, 2003). Levando-se em consideração o ciclo do carbono, este se organiza em duas categorias que seria o

ciclo geológico e o ciclo biológico. Dessa forma, o carbono circula no planeta a velocidades que variam de muito rápidas a infinitamente lentas (Andrade, 2003).

O dióxido de carbono é um composto químico de dois elementos, carbono e oxigênio, na proporção de 1:2, cuja fórmula molecular é  $\text{CO}_2$  e cuja geometria molecular é linear e tem caráter apolar. É possível notar a aplicabilidade do dióxido de carbono no mercado de gases industriais, no qual existe um grande envolvimento de suprimento para um vasto público de clientes, porém em variados processos industriais, ele é produzido in site sendo um produto intermediário para obtenção de outros químicos (IPCC, 2005).

Uma outra aplicação do  $\text{CO}_2$ , que se pode considerar como principal no uso industrial é na produção de ureia, a qual pode ser utilizada, por exemplo, como fertilizante. Além do que em grandes quantidades ele pode ser utilizado na fabricação de carbonatos inorgânicos e, em pequenas quantidades, na produção de monômeros orgânicos e policarbonatos (North; Styring, 2015; IPCC, 2005).

### 3.1.2 HALOGÊNIOS

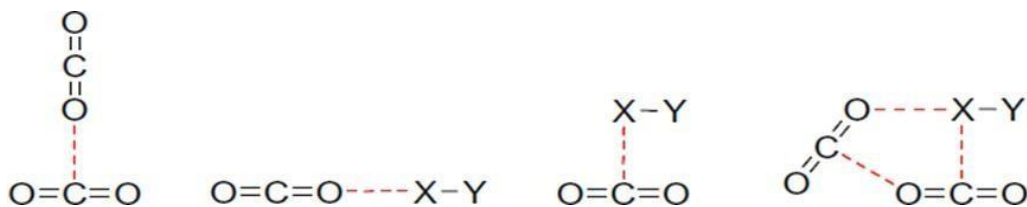
O grupo ou família 17/VII são chamados de halogênios, estes elementos são não metálicos, porém reativos. Acerca de suas propriedades atômicas estes possuem suas energias de ionizações, suas eletronegatividades e afinidades eletrônicas elevadas. Os halogênios possuem afinidades eletrônicas elevadas porque o elétron que chega pode ocupar um orbital de uma camada de valência incompleta e experimenta uma forte atração nuclear (Shriver, 1994).

## 3.2 DESCRIÇÃO DOS COMPLEXOS

As análises de ligações químicas em diferentes sistemas serão apresentadas. Os complexos analisados são: as interações entre  $\text{CO}_2$ , molécula de dihalogênio XY (X = Cl, Br e Y = F, Cl, Br) e  $\text{CO}_2$ .



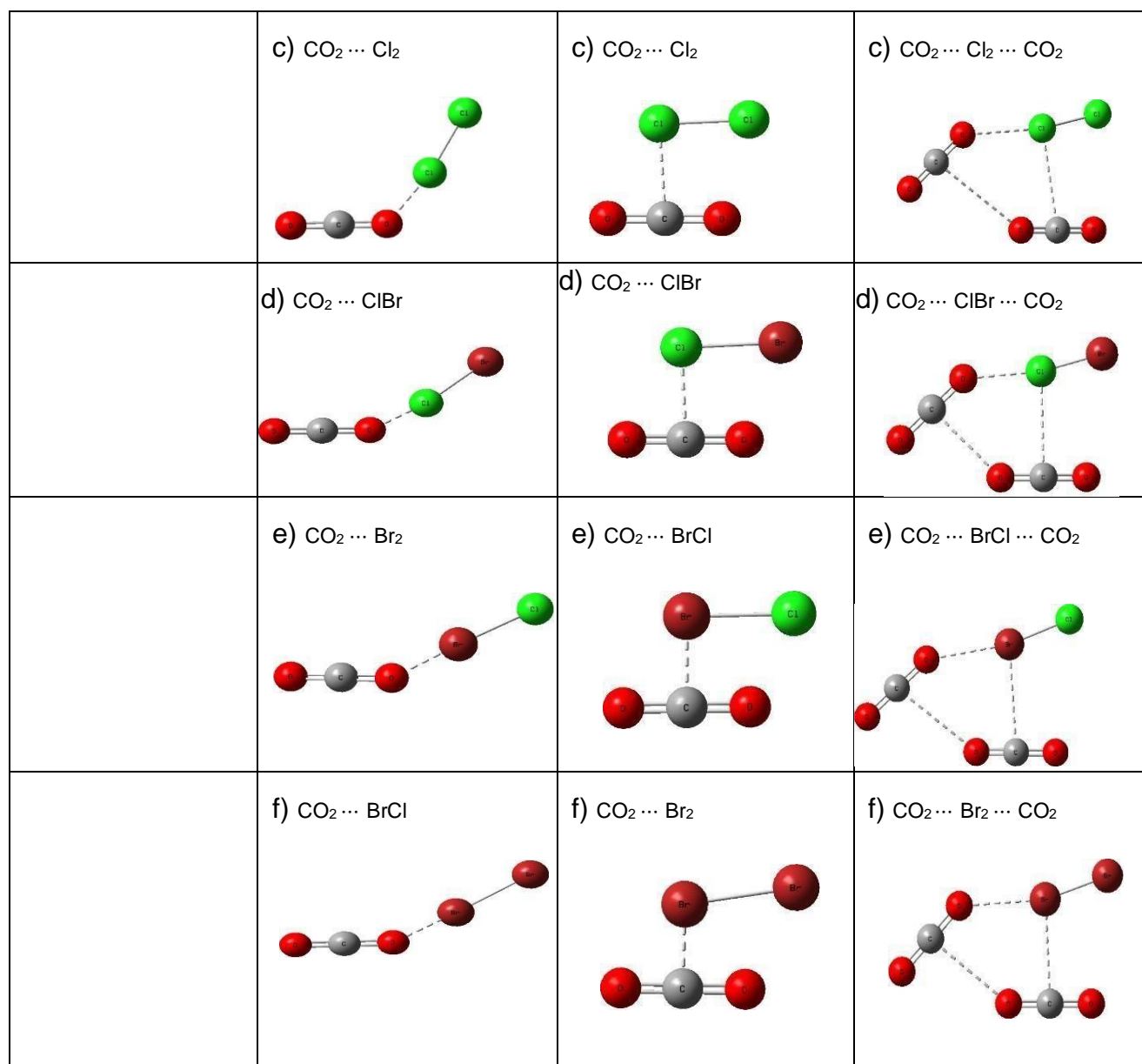
**Figura 1.** Os modelos de ligação para as interações entre moléculas de CO<sub>2</sub> e entre a molécula de dihalogênio XY (X = Cl, Br e Y = F, Cl, Br) e CO<sub>2</sub>.



Fonte: Xing Yang, 2015

**Figura 2.** Geometrias otimizadas dos complexos estudados.

MODELO DE LIGAÇÃO I	MODELO DE LIGAÇÃO II	MODELO DE LIGAÇÃO III	MODELO DE LIGAÇÃO IV
a) CO <sub>2</sub> ... CO <sub>2</sub> 	a) CO <sub>2</sub> ... BrF 	a) CO <sub>2</sub> ... BrF 	a) CO <sub>2</sub> ... BrF ... CO <sub>2</sub> 
	b) CO <sub>2</sub> ... ClF 	b) CO <sub>2</sub> ... ClF 	b) CO <sub>2</sub> ... ClF ... CO <sub>2</sub> 



Fonte: Dados da pesquisa (2021)

### 3.3 MECÂNICA QUÂNTICA

Ao longo dos anos tiveram inúmeras contribuições importantíssimas para o avanço da mecânica quântica, principalmente no início de 1900. Uma dessas contribuições foi a de Heisenberg em 1925, onde ele introduziu a teoria de sua autoria sobre a mecânica quântica matricial e, logo após Erwin Schrödinger apresentou a comunidade científica a equação fundamental da mecânica quântica com base na teoria ondulatória, fundamentada na hipótese de Louis de Broglie (Atkins, 2012).

### 3.4 TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE

Kohn e Hohenberg no ano 1964 relataram em forma de artigo uma reformulação da mecânica quântica, não mais baseada em funções de onda, mas na densidade eletrônica, onde está densidade mede a probabilidade de encontrarmos um elétron no ponto de coordenada. Posteriormente Kohn e Sham relacionará a prática da determinação da densidade eletrônica aplicada a um sistema real, esse estudo possibilitou a base e estruturação da Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT, de Density Functional Theory) (Marques, 2016).

A teoria dos funcionais foi considerada revolucionária, pelos resultados apresentados, onde foi possível compreender e prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. Além de ser um meio fundamental em diversas áreas além de contribuir para o desenvolvimento de novos materiais. O conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons permite deduzir, a menos de uma constante, o potencial externo no qual os elétrons residem (Marques, 2016).

Dentro da área da química teórica e computacional, é possível encontrar diversos estudos que descrevem a análise de ligações químicas (Morgon, 2001), que são desenvolvidos fazendo o uso de métodos baseados na Mecânica Quântica, destacando os métodos *ab initio*, semiempírico e DFT. Sabendo-se que esses métodos computacionais são utilizados para avaliar as possíveis interações em sistemas moleculares de inúmeros tipos e tamanho, para isso se faz a utilização de computadores mais sofisticadas. Na DFT, a energia total é descrita em função da densidade eletrônica, onde também são extraídas as propriedades moleculares (Morgon & Custódio, 1995).

#### 3.4.1 Funcionais da densidade

Tomando como partido as pesquisas comprovadas de Hohenberg e Kohn sobre a densidade eletrônica, a escolha do funcional da densidade de troca-correlação é considerada um fator definitivo para a precisão da DFT e um dos aspectos mais importantes dessa teoria é que, com as aproximações mais simples para um funcional pode fornecer resultados precisos (Lewars, 2016).

Fazendo-se uso dos resultados e dos erros na DFT que são encontrados na literatura, percebe-se que estes estão ligados diretamente à natureza da aproximação da energia de troca e de correlação, por conta disso variados esquemas foram desenvolvidos para que fosse encontrados funcionais precisos para a utilização em áreas específicas. (Atkins & Friedman, 2005). Os tipos de funcionais organizados em ordem de sofisticação são: Aproximação da Densidade Local (LDA), Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA), Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA), Aproximação de Expansão de Gradiente (GEA), meta-GGA (MGGA), Métodos de Conexão Híbridos GGA (métodos ACM), Métodos Híbridos meta-GGA ou híbridos MGGA) e totalmente não local (Lewars, 2016).

Para o desenvolvimento dessa pesquisa foi aplicado o funcional  $\omega$ -B97X-D, ele é considerado híbrido, e foi desenvolvido por Chai & Head-Gordon em 2008, além disso esse funcional inclui um modelo de dispersão empírica em sua formulação (Chai & Head-Gordon, 2008).

#### 3.4.2 FUNCIONAIS LOCAIS (LDA E LSDA)

Local Density Approximation – LDA, ou seja, aproximação da densidade local, esse funcional especifica que a representação do potencial de troca-correlação é considerada local, entendendo-se então que a densidade local pode ser abordada como um gás de elétron uniforme, ou seja, a densidade varia lentamente (Jensen, 2007). Com este modelo é possível conhecer a forma dos funcionais de troca-correlação com precisão bastante elevada (Morgon & Custodio, 1995)

Existe também a LSDA- Local Spin Density Approximation, ou seja, aproximação da densidade de spin local, nessa aproximação considera-se a densidade eletrônica total em termos da densidade eletrônica dos elétrons, que podem ser spin up e/ou spin down (Vosko et al., 1980).

#### 3.4.3 FUNCIONAIS DEPENDENTES DO GRADIENTE (GGA E GEA)

Nos funcionais de aproximação do gradiente generalizado (do inglês, Generalized Gradient Approximation - GGA), analisa o gradiente da densidade eletrônica no ponto  $r$ , assim como a densidade eletrônica neste ponto, tendo-se  $r$  45

o ponto onde a densidade de energia de troca e correlação é calibrada (Silva, 2015). Levando-se em consideração que um sistema molecular não é homogêneo, se faz necessário incluir curvaturas, variações da densidade eletrônica. Por outro lado, os funcionais GGE contém uma dependência não só da densidade em um ponto específico, como também do gradiente da densidade, conseqüentemente, a não homogeneidade da densidade de elétrons é levada em conta (Gomes, 2020).

#### 3.4.4 FUNCIONAIS NÃO LOCAIS (HÍBRIDOS DFT E META-GGA)

Na busca e na necessidade de alcançar maiores exatidões nos resultados, encontra-se na literatura que foram realizados trabalhos computacionais mais pesados, desta forma, utilizou-se bases e funcionais híbridos, estes foram desenvolvidos para incluir soluções com aspectos mais exatos das equações de Hartree-Fock (Himmeloglu et al., 2014).

De acordo com a literatura científica, os funcionais meta-GGA apresentaram melhor desempenho do que os demais funcionais (SANTRA, 2010.; ZHAO & TRUHLAR, 2005). Após um tempo de pesquisa ocorreu a combinação entre os funcionais de troca e os de correlação, formando assim o que chamamos de funcionais híbridos (BATISTA, 2016).

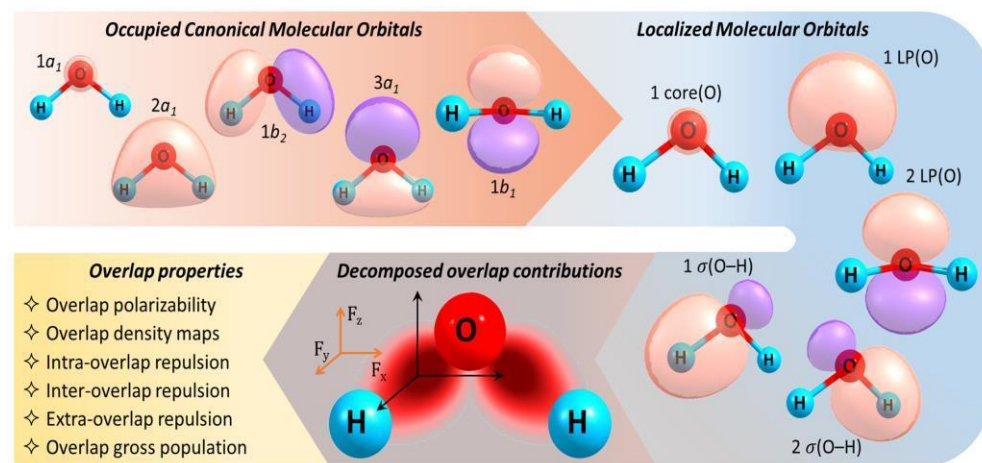
Entre os tipos de funcionais híbridos, o funcional B3LYP é o considerado o mais conhecido (BECKE, 1993.; STEPHENS et al., 1994). Observa-se nesse funcional que é possível inclui 3 parâmetros empíricos ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ), estes desempenham a função de controlar a mistura entre o funcional de troca exato do método HF com os funcionais de troca e correlação GGA (SANTRA, 2010).

Os funcionais Meta-GGA são aqueles que vão além do emprego da densidade eletrônica e do gradiente, podendo implantar a dependência do Laplaciano da densidade ou de energia cinética (GOMES, 2020).

#### 3.5 CHEMICAL BOND OVERLAP SOFTWARE (ChemBOS)

O ChemBOS é um programa computacional que utiliza orbitais moleculares localizados para executar as análises de recobrimento de ligações químicas em sistemas moleculares. Por exemplo, em uma situação na qual dois átomos A e B estejam envolvidos em uma ligação química, é possível decompor as propriedades moleculares nas contribuições de cada átomo (A e B) e nas contribuições de recobrimento AB e BA, que estão diretamente associadas à ligação química. Hoje em dia, o programa conta com as seguintes funcionalidades: cálculo de densidade eletrônica de recobrimento (mapa de densidade), polarizabilidade de recobrimento, carga de recobrimento, e repulsão inter-, intra- e extra- recobrimento (MOURA JR, 2013). A Figura 5 mostra o passo a passo geral para obtenção de propriedades de recobrimento por meio do programa ChemBOS.

**Figura 3.** Esquemática da determinação de propriedades de recobrimento



Fonte: Retirado de Moura JR et al., (2020).

### 3.6 MODELO DE RECOBRIMENTO USANDO LMO

Para estudos de análises de ligações químicas utilizamos o modelo de recobrimento em sistemas moleculares. Com ele se faz possível determinar as propriedades de recobrimento: densidade de recobrimento ( $\rho OP$ ), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha OP$ ) e repulsão de Coulomb intra-recobrimento ( $J OP$ ). Para obtenção dessas propriedades é necessário utilizar os Orbitais Moleculares Localizados (Localized Molecular Orbitals - LMO), os quais são denominados como combinações Lineares de Orbitais Moleculares Canônicos (Canonical Molecular Orbital - CMO).

### 3.6.1 DENSIDADE ELETRÔNICA DE RECOBRIMENTO

Utilizando-se uma partição da densidade eletrônica de um LMO pode-se obter a densidade eletrônica de recobrimento, esta partição está associado a uma ligação química entre dois átomos. (MOURA JR, 2013). MOURA JR et al, 2020). A densidade de recobrimento pode ser representada por  $\rho_{OP}$ , a partir dos valores da densidade eletrônica de recobrimento é possível gerar os seus mapas, onde com esses mapas é realizado uma análise qualitativa da densidade da ligação química (MOURA JR, 2013.; JUNIOR, 2019.; MOURA JR et al, 2020).

### 3.6.2 REPULSÃO DA DENSIDADE DE RECOBRIMENTO

A força da repulsão e atração entre cargas da Lei de Coulomb é o princípio que dá base a repulsão da densidade de recobrimento, que considera que a densidade pode ser tratada como uma malha de pontos distribuídos no espaço (MOURA JR et al, 2020; JUNIOR, 2019). Indica-se que o valor de  $JOP_{intra}$  está relacionado com o grau de compactação da densidade compartilhada entre os átomos (MOURA JR et al, 2020), sendo este relacionado a repulsão da densidade com ela própria (repulsão intra-recobrimento). Além disto, a interação entre recobrimentos de diferentes ligações químicas pode estar associada ao modelo de repulsão entre os pares de elétrons de valência (MOURA JR et al, 2020; LIMA, 2018).

### 3.6.3 POLARIZABILIDADE DE RECOBRIMENTO

A sensibilidade que uma densidade eletrônica tem de se deformar como resposta da ação de um campo elétrico é chamada de polarizabilidade de recobrimento. Uma forma de executar o cálculo dessa propriedade é aplicando campos elétricos (orientados nas direções x, y, z) e avaliando como os orbitais moleculares se comportam. A partir do momento em que os orbitais são localizados torna-se possível detectar como cada LMO se comporta. (BALL, 2015.; MOURA JR, 2013).

A polarizabilidade de um LMO em uma ligação química (A–B), pode ser dividida em contribuições atômicas (A e B) e de recobrimento (AB e BA). É importante ressaltar que o valor da polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) para uma ligação química está relacionado com a natureza dessa ligação no sistema molecular (MOURA JR et

al, 2020). Valores elevados de  $\alpha_{OP}$  indicam que a densidade eletrônica de recobrimento é mais polarizável, sendo indicativo de ligação mais covalente (NASCIMENTO, 2020). Por outro lado, valores baixos de  $\alpha_{OP}$  indicam que a densidade eletrônica de recobrimento é menos polarizável, indicando ligação menos covalente (JUNIOR, 2019).

#### 3.6.4 LAPLACIANO DA DENSIDADE

O laplaciano é uma derivada de segunda ordem que possibilita, por meio do seu sinal, indicar as áreas que existem concentrações ou depleções da densidade de carga em relação à vizinhança local. Desta forma, pode-se afirmar que valores maiores que 0 indica, que existe uma depleção local da densidade de carga, a mesma estar expandida localmente acerca da sua distribuição média. E quando os valores são menores que 0 indica, que a densidade estar localmente concentrada, comprimida e firmemente ligada à sua distribuição média. Pode-se usar ainda essas informações para constatar que, uma concentração local se comporta como uma base de Lewis (doador de elétrons) e uma depleção local se comporta como um ácido de Lewis (aceitador de elétrons) (MATTA e CASTILHO, 2005).

#### 3.7 MODELO QTAIM

Foi introduzida por Bader, uma teoria que analisa a topologia da densidade eletrônica para obtenção de informações para caracterização de ligações química em sistemas moleculares de interesse, está teoria é chamada de Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) (BADER, 1991).

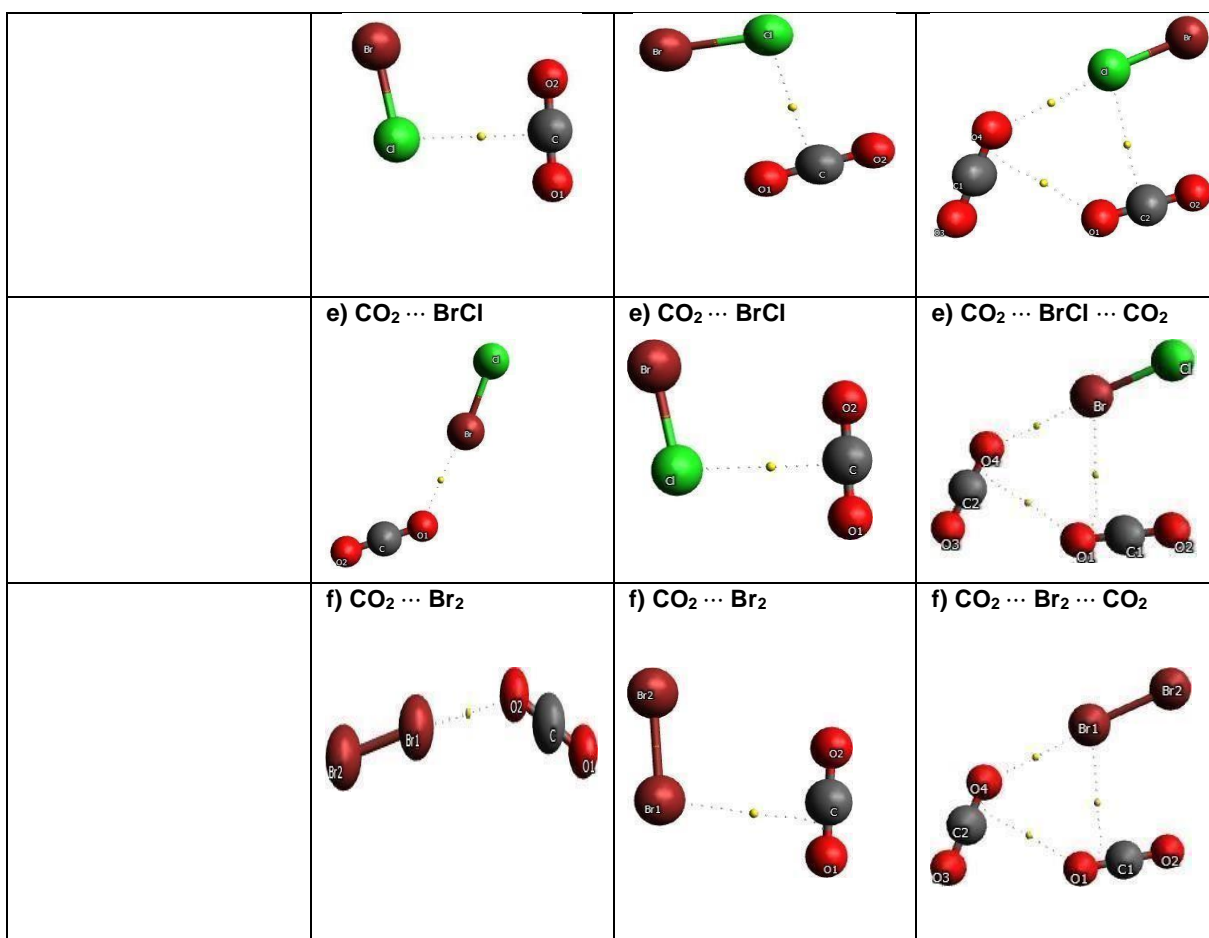
Fazendo uso do método de Bader, que permite definir cargas, utiliza-se um esquema de partição do espaço existente entre os átomos para ser usado em cálculos posteriores de cargas atômicas: desta forma o volume atômico é estabelecido como a região do espaço que inclui o núcleo e está contida dentro das superfícies de fluxo zero ao redor deste núcleo. As regiões de fluxo zero são denominadas de Pontos Críticos da ligação química, e esses ocorrem quando o gradiente de densidade eletrônica passa de um valor negativo para um valor positivo, esse fenômeno é observado quando se vai de um núcleo a outro considerando-se dois átomos ligados quimicamente (BADER, 1991).



Na figura 4 são representados os pontos críticos localizados para cada complexo estudado.

**Figura 4.** Localização dos pontos críticos de ligação, encontrados para todos os complexos estudados.

MODELO DE LIGAÇÃO I	MODELO DE LIGAÇÃO II	MODELO DE LIGAÇÃO III	MODELO DE LIGAÇÃO IV
a) CO <sub>2</sub> ... CO <sub>2</sub>	a) CO <sub>2</sub> ... BrF	a) CO <sub>2</sub> ... BrF	a) CO <sub>2</sub> ... BrF ... CO <sub>2</sub>
	b) CO <sub>2</sub> ... ClF	b) CO <sub>2</sub> ... ClF	b) CO <sub>2</sub> ... ClF ... CO <sub>2</sub>
	c) CO <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub>	c) CO <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub>	c) CO <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub> ... CO <sub>2</sub>
	d) CO <sub>2</sub> ... ClBr	d) CO <sub>2</sub> ... ClBr	d) CO <sub>2</sub> ... ClBr ... CO <sub>2</sub>



Fonte: Dados da pesquisa (2021)

## 4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Na presente pesquisa, utilizou-se dois modelos computacionais de análises de ligações químicas para estudar as interações químicas nos sistemas de interesse. Em um primeiro momento, todas as geometrias foram desenhadas utilizando o programa GAUSSVIEW 5.0 e o AVOGADRO. Logo após todas as geometrias foram otimizadas, sendo utilizadas para gerar os dados e arquivos necessários para obtenção das propriedades de recobrimento e QTAIM. O cálculo QTAIM necessita do arquivo da função de onda. Esses dados foram calculados através do programa GAMESS. Logo em seguida, após a obtenção dos orbitais moleculares localizados, as propriedades de recobrimento foram calculadas por meio do programa ChemBOS. Posteriormente as propriedades de recobrimento dessas ligações foram tabeladas. Os cálculos do QTAIM foram obtidos utilizando os dados da função de onda equilíbrio obtidos a partir de cálculos de otimização feitos no programa GAMESS. Depois de ter sido coletados todos os dados necessários, submeteu-se e analisou-se cálculos no programa Multiwfn, para obter as propriedades do modelo QTAIM

Figura 5. Esquematização das etapas da metodologia computacional.



Fonte: Dados da pesquisa (2021)

### 4.1 OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA

Os complexos foram construídos fazendo-se a utilização do programa de visualização e construção de moléculas GaussView e do programa Avogadro. O cálculo de otimização foi feito utilizando o método DFT com o funcional  $\omega$ -B97X-D. A base utilizada para o cálculo de otimização foi aug-cc-pVDZ. A otimização da geometria foi executada no programa GAMESS.

#### 4.2 LOCALIZAÇÃO DE ORBITAIS MOLECULARES

Acerca da localização dos orbitais moleculares foi realizada através do método Pipek-Mezey (PIPEK & MEZEY, 1989). Os cálculos de localização de orbitais foram feitos no programa GAMESS utilizando o método DFT com o funcional  $\omega$ -B97X-D. A base utilizada para esta etapa foi a aug-cc-pVDZ (GORDON et al., 2001).

#### 4.3 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO USANDO O CHEMBOS

Os cálculos das propriedades de recobrimento foram realizados usando o software ChemBOS, onde os LMO associados a cada ligação estudada foram selecionados. Nesta etapa foram calculadas: densidade de recobrimento ( $\rho_{OP}$ ), repulsão intra-recobrimento ( $J_{OP}$ ) e polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ). Para cada um dos complexos deste estudo, foram gerados mapas de densidade eletrônica de recobrimento.

#### 4.4 ANÁLISE DE TOPOLOGIA QTAIM

Foram realizados os cálculos de análise topológica, os quais foram executados no programa Multiwfn, usando o funcional  $\omega$ -B97X-D e a base aug-cc-pVDZ. Os cálculos foram obtidos por um modelo de input para cálculo de geometria do programa GAMESS, usado pelo grupo computacional da UFPB-Campus II, alterando o termo RUNTYP=OPTIMIZE por AIMPAC=TRUE, no input de geometria. A disposição dos resultados, foram organizados arquivos para execução no software Multiwfn, pelos quais foram gerados os resultados das propriedades do modelo

QTAIM, a exemplo, da densidade nos pontos críticos e o laplaciano da densidade dos pontos críticos das ligações (LU & CHEN, 2012).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os cálculos das propriedades de ligação química foram realizados utilizando a DFT, com isso serão apresentados os cálculos de geometria de equilíbrio, cálculo de função de onda, localização de orbitais moleculares, análise das propriedades de recobrimento e análise topológica dos 19 complexos moleculares estudados. É possível observar na tabela 1 os resultados dessas propriedades das interações, obtidas através dos modelos OP e o modelo QTAIM.

**Tabela 1.** Propriedades calculadas de interações intermoleculares para o Modelo de ligação I: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP}^e$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}^e$  da densidade no BCP.

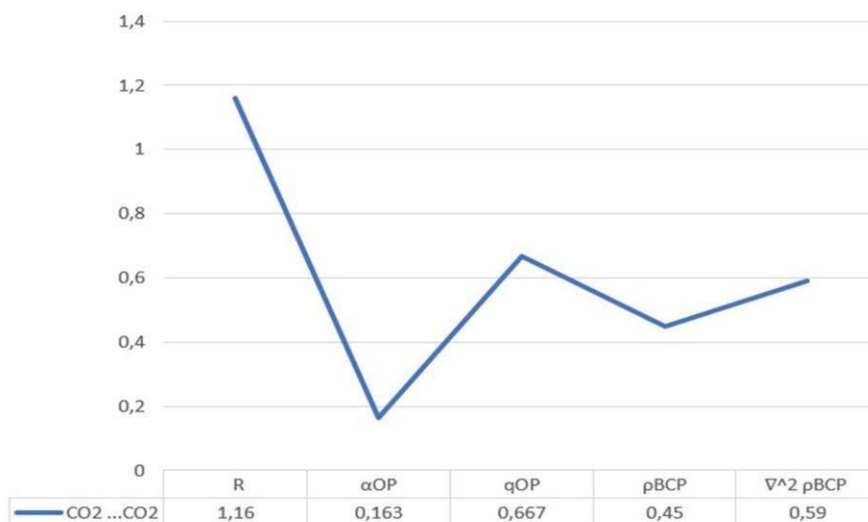
Modelos de ligação	Complexos	Ligação	R	$J_{OP}^{intra}$	$\alpha_{OP}$	$q_{OP}$	$\rho_{BCP}$	$\nabla^2 \rho_{BCP}$
I	CO <sub>2</sub> ... CO <sub>2</sub>	C-O	1,16	---	0,163	0,667	0,450	0,590
	CO <sub>2</sub> ... BrF	C-O	1,160	---	0,208	0,650	0,453	0,648
II	CO <sub>2</sub> ... ClF	C-O	1,162	---	0,206	0,660	0,452	0,628
	CO <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub>	C-O	1,164	---	0,204	0,645	0,448	0,557
	CO <sub>2</sub> ... ClBr	C-O	1,164	---	0,131	0,633	0,449	0,571
	CO <sub>2</sub> ... Br <sub>2</sub>	C-O	1,163	---	-0,275	0,625	0,451	0,610
	CO <sub>2</sub> ... BrCl	C-O	1,166	---	0,367	0,647	0,452	0,622
	CO <sub>2</sub> ... BrF	C-O	1,164	---	-0,006	0,637	0,453	0,643
III	CO <sub>2</sub> ... ClF	C-O	1,167	---	-0,182	0,428	0,450	0,595
	CO <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub>	C-O	1,163	---	0,220	0,635	0,450	0,580
	CO <sub>2</sub> ... ClBr	C-O	1,165	---	-0,109	0,637	0,449	0,572
	CO <sub>2</sub> ... Br <sub>2</sub>	C-O	1,167	---	0,108	0,635	0,449	0,568
	CO <sub>2</sub> ... BrCl	C-O	1,163	---	-0,531	0,617	0,452	0,622
	(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ... BrF	C-O	1,161	---	0,315	0,410	0,454	0,661
IV	(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ... ClF	C-O	1,162	---	0,294	0,645	0,451	0,609
	(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub>	C-O	1,168	---	-0,332	0,426	0,452	0,600
	(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ... ClBr	C-O	1,163	---	0,220	0,417	0,452	0,596
	(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ... BrCl	C-O	1,162	---	0,479	0,410	0,452	0,608
	(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ... Br <sub>2</sub>	C-O	1,161	---	0,476	0,412	0,452	0,604

Na Tabela 1 observamos todos os resultados obtidos para os complexos descritos na metodologia, destacando-se as ligações de C-O. Esses complexos foram organizados na tabela de acordo com o modelo de ligação que estes apresentam. Sendo assim os resultados obtidos da análise desses complexos halogenados serão apresentados nas figuras 6 – 9 em forma de gráficos para melhor visualização e discussão dos dados.

A figura 6 esquematiza os resultados das propriedades do modelo de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e das distâncias de ligação para

os dihalogênios onde foram analisadas as seguintes interações C ... O; do respectivo complexos  $\text{CO}_2 \cdots \text{CO}_2$ , que corresponde ao modelo de ligação I.

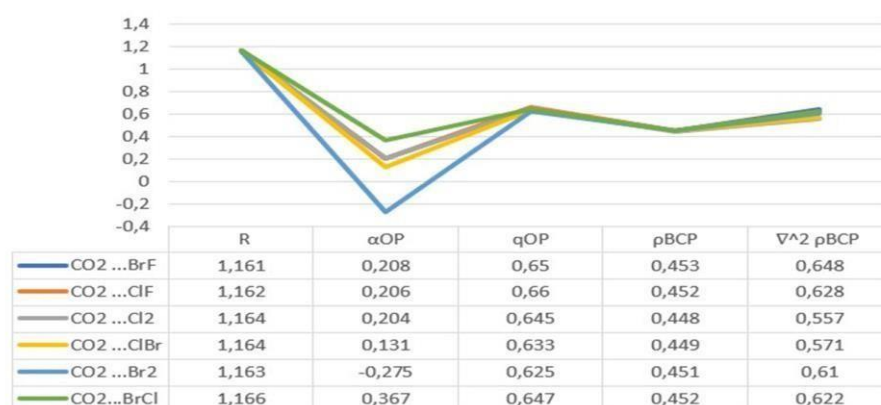
**Figura 6.** Propriedades calculadas para as ligações CO para o **Modelo de ligação I:** Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP}(\frac{e}{\text{Å}^3})$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}$ .



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

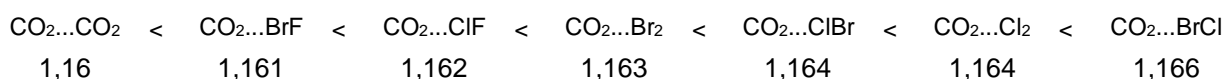
A figura 7 esquematiza os resultados das propriedades do modelo de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e das distâncias de ligação para os dihalogênios onde foram analisadas as seguintes interações C ... O; do respectivo complexos  $\text{CO}_2 \cdots \text{BrF}$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{ClF}$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{ClBr}$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{Br}_2$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{BrCl}$ , que corresponde ao modelo de ligação II.

**Figura 7.** Propriedades calculadas para as ligações CO para o **Modelo de ligação I:** Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP}(\frac{e}{\text{Å}^3})$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}$ .



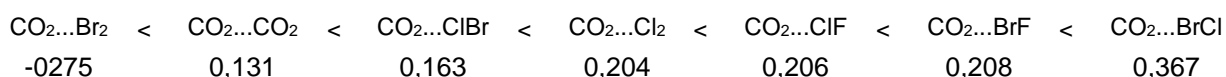
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Analisando as figuras 6 e 7 dos modelos de ligação I e II nota-se que os valores registrados para a distância de ligações variam com pequenas diferenças de casas decimais, ou seja, não varia de forma significativa quando há interação do dióxido de carbono e os dihalogênios, levando em consideração que as ligações são fracas, essas interações podem ainda causar alterações mesmo que pequenas em suas propriedades. Em ordem crescente os complexos se comportaram dessa maneira:



Mesmo sem ter feito o cálculo do valor de energia de ligação para esses complexos, é possível também justificar essas alterações pequenas fazendo uso do conceito da energia de ligação e suas propriedades que dizem que quanto maior for a energia de uma ligação química entre dois átomos, menor é o comprimento dessa mesma ligação, ou seja, a distância entre os átomos.

Acerca da polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  apresentados nas figuras 6 e 7 nota-se que existem valores positivos e negativos e que esses valores variam de acordo com o halogênio que está em interação em cada complexo. Em ordem crescente os complexos se comportaram dessa forma:

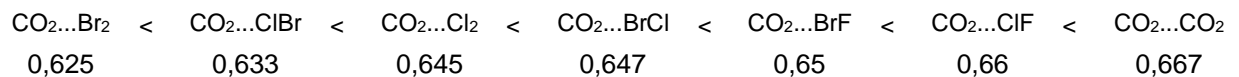


De acordo com a literatura referenciadas anteriormente aponta que os valores positivos obtidos de  $\alpha_{OP}$  significa que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é maior do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de

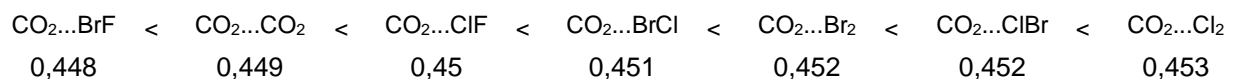


recobrimento mais polarizada após a aplicação do campo elétrico, ou seja, a densidade compartilhada entre os átomos é de caráter mais macio. E para valores baixos indica-se que a densidade eletrônica de recobrimento é menos polarizável, sendo indicativo de ligação menos covalente. Ainda é possível explicar sobre as alterações que acontecem nas propriedades desses complexos, levando em consideração a posição dos elementos na tabela periódica, assim como os tipos de interações intermoleculares que as formam. Para o complexo  $\text{CO}_2\cdots\text{Br}_2$  que apresentou a polarizabilidade negativa, podemos levar em consideração que o tipo de ligação existente é a dipolo induzido, que se trata de uma ligação fraca. E diante de cada um dos complexos é possível também observar a diferença de tamanho dos elementos que estão interação e este fato influência nas propriedades estudadas.

Em relação a propriedade de carga  $qOP$ , de acordo com a literatura os valores maiores indicam que existe um maior compartilhamento e uma alta compactação da densidade eletrônica (repulsão intrarecobrimento), enquanto os menores valores indicam, que há menor compartilhamento e uma menor compactação da densidade eletrônica. Dessa forma observa-se que os complexos que apresentaram maiores valores respectivamente e crescente foram:



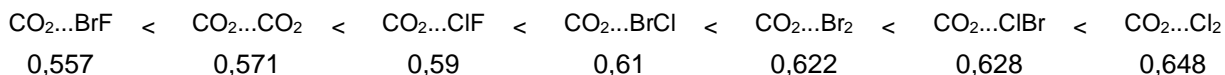
Observando a propriedade da densidade do elétron do ponto crítico, pode-se perceber que os valores da  $\rho_{BCP}$  se comportam variando de acordo com a interação presente nos complexos, os valores variaram nesta ordem crescente dos complexos:



Os valores maiores indicam que a densidade compartilhada é maior do que para os complexos que apresentam valores menores.

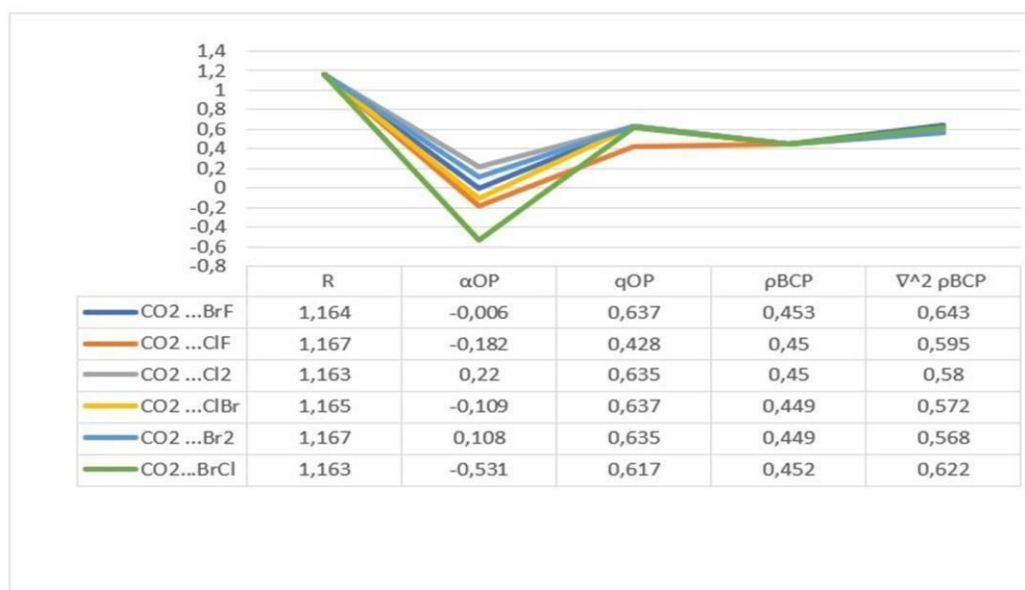
Nota-se os valores do  $\nabla^2\rho_{BCP}$  demonstram que, os valores de laplaciano da densidade no BCP estão acima de zero e isso implica dizer que existe uma depleção local da densidade de carga e que ela está expandida de forma local em relação à sua distribuição média. E aqui, na tendência, a depleção está aumentando conforme a molécula de  $\text{CO}_2$  interagem com um dihalogênio com átomos mais eletronegativos.

Abaixo são apresentados os valores em ordem crescente:



A figura 8 esquematiza os resultados das propriedades do modelo de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distâncias de ligação para os dihalogênios onde foram analisadas as seguintes interações C ... O; do respectivo complexos  $\text{CO}_2 \cdots \text{BrF}$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{ClF}$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{ClBr}$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{Br}_2$ ,  $\text{CO}_2 \cdots \text{BrCl}$ , que corresponde ao modelo de ligação III.

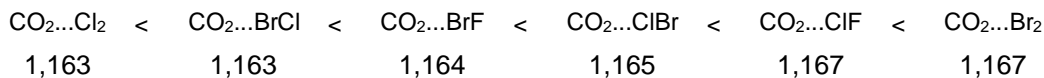
Figura 8. Propriedades calculadas para as ligações CO para o **Modelo de ligação III**: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP} \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}$ .



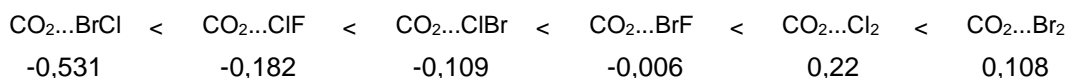
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Analisando a figura 8 do modelo de ligação III observa-se assim como dos modelos anteriores, que os valores registrados para a distância de ligações variam com pequenas diferenças de casas decimais, porém se faz importante destacar que os valores tabelados nesse gráficos são maiores que dos gráficos anteriores, e podemos destacar também que neste caso os halógenos estão ligados diretamente com o carbono em uma nova forma geométrica diferente da anterior, e podemos considerar este fato como determinante para essa diferença de valores. Porém como se trata da distância da ligação do C...O oxigênio, os valores sofrem alterações

mínimas. Abaixo é apresentado em ordem crescente os valores das distâncias das ligações para cada complexo:

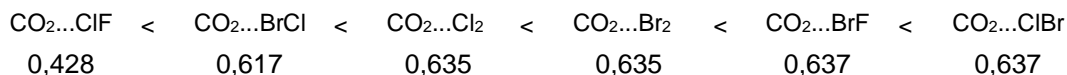


Para os valores tabelados da polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  apresentados na figura 8 nota-se que existem valores positivos e negativos e que esses valores variam de acordo com o halogênio que está em interação em cada complexo. Em ordem crescente os complexos se comportaram dessa forma:



Neste caso obtivemos quatro resultados de valores baixos e de acordo com a literatura e o que já foi citado, quando os valores são baixos isso indica que a densidade eletrônica de recobrimento é menos polarizável, sendo indicativo de ligação menos covalente. Já para os complexos  $\text{CO}_2 \cdots \text{Cl}_2$  e  $\text{CO}_2\cdots\text{Br}_2$  os valores são positivos, caracterizando que a densidade eletrônica é mais polarizada, podemos também considerar que para esses complexos temos dihalogênios iguais, onde sabe-se que os dois átomos tendem a competir de forma igual pelos elétrons.

Acerca da propriedade de carga  $q_{OP}$ , de acordo com a literatura os valores maiores indicam que existe um maior compartilhamento e uma alta compactação da densidade eletrônica (repulsão intrarecobrimento), enquanto os menores valores indicam, que há menor compartilhamento e uma menor compactação da densidade eletrônica. Dessa forma observa-se que os complexos que apresentaram maiores valores respectivamente e crescente foram:



Para esses casos da carga da figura 8 observa-se que o  $\text{CO}_2\cdots\text{ClF}$  foi o que obteve o menor valor e os demais obtiveram valores aproximados, isso pode vir a ser explicado por nesse complexo conter mais átomos eletronegativos da série dos complexos estudados e essa propriedade pode estar fazendo com que doe menos carga.

Pode-se afirmar ainda que quando mais densidade o dihalogênio tem para doar ao O da ligação CO, menos covalente ficou a ligação CO. Isso faz sentido, quanto mais o dihalogênio doa carga para o O, menos esse átomo O vai precisar compartilhar carga com o C.

Analisando a propriedade da densidade do elétron do ponto crítico para a figura 8, pode-se perceber que os valores da  $\rho_{BCP}$  se comportam variando de acordo com a interação presente nos complexos, porém para estes complexos os valores são praticamente os mesmos para todos os compostos, o que se pode afirmar que a densidade compartilhada é vista como grande, os valores variaram nesta ordem crescente dos complexos:

$$\begin{array}{cccccc} \text{CO}_2 \cdots \text{ClBr} < & \text{CO}_2 \cdots \text{Br}_2 < & \text{CO}_2 \cdots \text{ClF} < & \text{CO}_2 \cdots \text{Cl}_2 < & \text{CO}_2 \cdots \text{BrCl} < & \text{CO}_2 \cdots \text{BrF} \\ 0,449 & 0,449 & 0,45 & 0,45 & 0,452 & 0,453 \end{array}$$

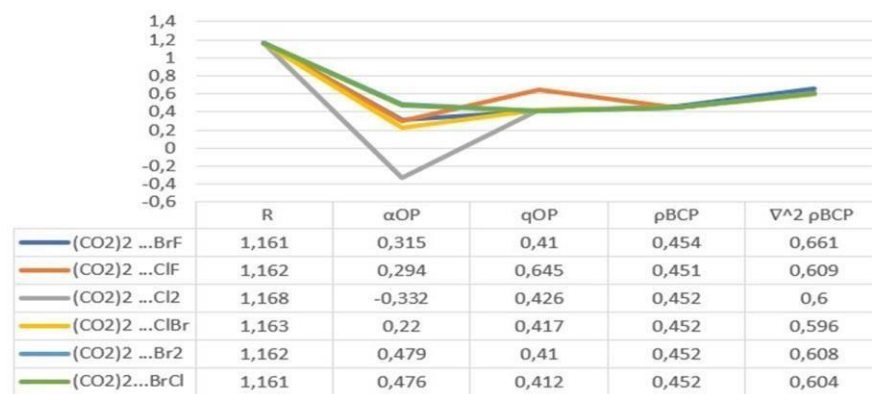
Para os valores do  $\nabla^2 \rho_{BCP}$  mostram que, os valores de laplaciano da densidade no BCP acima de zero implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos núcleos, os valores em ordem crescente foram:

$$\begin{array}{cccccc} \text{CO}_2 \cdots \text{Br}_2 < & \text{CO}_2 \cdots \text{ClBr} < & \text{CO}_2 \cdots \text{Cl}_2 < & \text{CO}_2 \cdots \text{ClF} < & \text{CO}_2 \cdots \text{BrCl} < & \text{CO}_2 \cdots \text{BrF} \\ 0,568 & 0,572 & 0,58 & 0,595 & 0,622 & 0,643 \end{array}$$

Para os valores de Laplaciano, percebe-se que os valores são bem aproximados um dos outros para cada complexo, e sendo os valores acima de 0, o que indica que temos uma depleção local e isso possibilita que o complexo se comporte como um ácido de Lewis (aceitador de elétrons).

A figura 9 esquematiza os resultados das propriedades do modelo de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distâncias de ligação para os dihalogênios onde foram analisadas as seguintes interações C ... O; do respectivo complexos  $(\text{CO}_2)_2 \cdots \text{BrF}$ ,  $(\text{CO}_2)_2 \cdots \text{ClF}$ ,  $(\text{CO}_2)_2 \cdots \text{Cl}_2$ ,  $(\text{CO}_2)_2 \cdots \text{ClBr}$ ,  $(\text{CO}_2)_2 \cdots \text{Br}_2$ ,  $(\text{CO}_2)_2 \cdots \text{BrCl}$ , que corresponde ao modelo de ligação IV.

Figura 9. Propriedades calculadas para as ligações CO para o **Modelo de ligação IV**: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  (em Å<sup>3</sup>) e carga  $q_{OP}$  (e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação  $\rho_{BCP} \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$  e Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{BCP}$ .



Fonte: Dados da pesquisa 2022

Para a figura 9 dos modelos de ligação IV, que se trata de dímeros, os valores tabelados seguiram de certa forma uma variação com diferenças de casas decimais pequenas. Abaixo são apresentados os valores tabelados em ordem crescente:

$$\begin{array}{cccccc}
 (CO_2)_2 \dots BrF < & (CO_2)_2 \dots BrCl < & (CO_2)_2 \dots ClF < & (CO_2)_2 \dots Br_2 < & (CO_2)_2 \dots ClBr < & (CO_2)_2 \dots Cl_2 \\
 1,161 & 1,161 & 1,162 & 1,162 & 1,163 & 1,168
 \end{array}$$

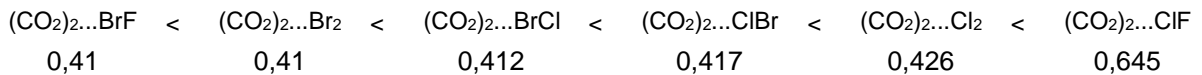
Para a polarizabilidade de recobrimento  $\alpha OP$  apresentados na figura 9 nota-se que em sua maioria os valores positivos e apenas o  $(CO_2)_2 \dots Cl_2$  é negativo e que esses valores variam de acordo com o halogênio que está em interação em cada complexo. Em ordem crescente os complexos se comportaram dessa forma:

$$\begin{array}{cccccc}
 (CO_2)_2 \dots Cl_2 < & (CO_2)_2 \dots ClBr < & (CO_2)_2 \dots ClF < & (CO_2)_2 \dots BrF < & (CO_2)_2 \dots BrCl < & (CO_2)_2 \dots Cl_2 \\
 -0,332 & 0,22 & 0,294 & 0,315 & 0,476 & 0,479
 \end{array}$$

Como já foi descrito anteriormente os valores positivos obtidos de  $\alpha OP$  significa que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é maior do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de recobrimento mais polarizada após a aplicação do campo elétrico. E nesse caso dos dímeros em relação aos complexos dos gráficos 6,7,8 os valores são mais elevados, e isso se explica pela presença de duas moléculas de CO<sub>2</sub>.

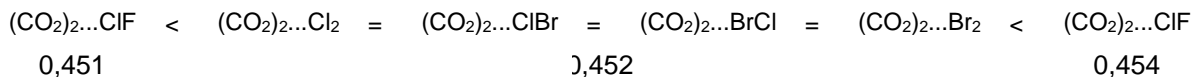
Já os valores baixos indicam que a densidade eletrônica de recobrimento é menos polarizável, sendo indicativo de ligação menos covalente. Em relação a propriedade de carga  $qOP$ , de acordo com a literatura os valores maiores indicam que existe um maior compartilhamento e uma alta compactação da densidade eletrônica (repulsão intrarecobrimento), enquanto os menores valores indicam, que

há menor compartilhamento e uma menor compactação da densidade eletrônica. Dessa forma observa-se que os complexos que apresentaram maiores valores respectivamente e em ordem crescente foram:



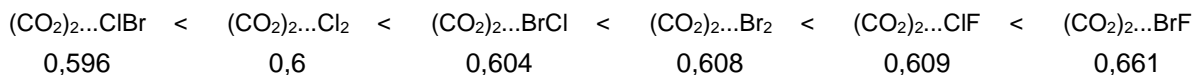
Neste caso é possível perceber que os valores são praticamente os mesmos, havendo mudança significativa somente  $(\text{CO}_2)_2 \dots \text{ClF}$ ,

Para a propriedade da densidade do elétron do ponto crítico, pode-se perceber que os valores da  $\rho_{\text{BCP}}$  se comportam fazendo variações pequenas, onde quatro dos dímeros apresentarem valores iguais, os valores variaram nesta ordem crescente dos complexos:



Como se sabe os valores maiores indicam que a densidade compartilhada é maior do que para os complexos que apresentam valores menores, como os valores são praticamente iguais existe a evidência de densidade serem altas.

Os valores do  $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$  laplaciano da densidade no BCP acima de zero implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos núcleos, os valores em ordem crescente foram:



E nesse caso dos dímeros os valores são praticamente iguais, com mudanças pequenas que são demonstradas pelos valores das casas decimais.



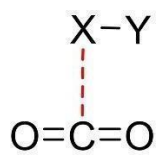
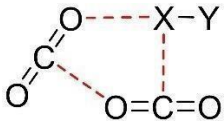
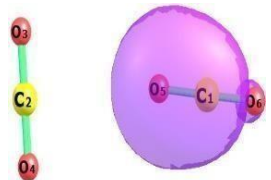
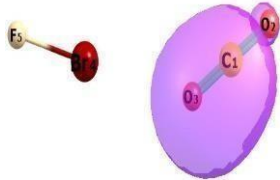
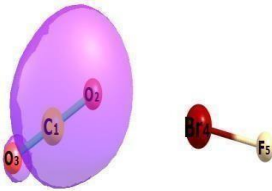
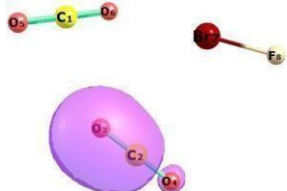
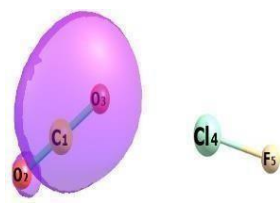
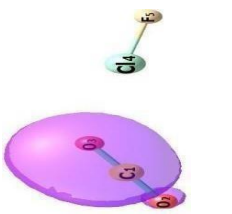
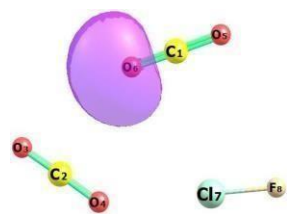
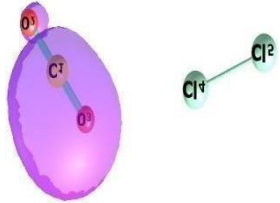
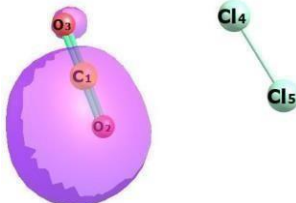
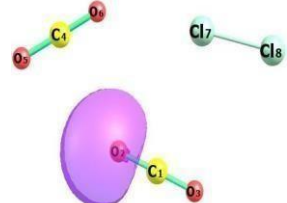
Abaixo são apresentados a localização dos orbitais moleculares, estes são encontrados como uma forma de aprimoramento da visão da ligação existente, com isso todos os elétrons de valência podem contribuir ou influenciar na estabilidade da molécula. Pode-se ainda basear-se na Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) que nos afirma que quando se trata de uma formação de uma molécula, os orbitais atômicos deixam de existir, dessa forma sendo substituídos por um novo conjunto de níveis de energéticos.

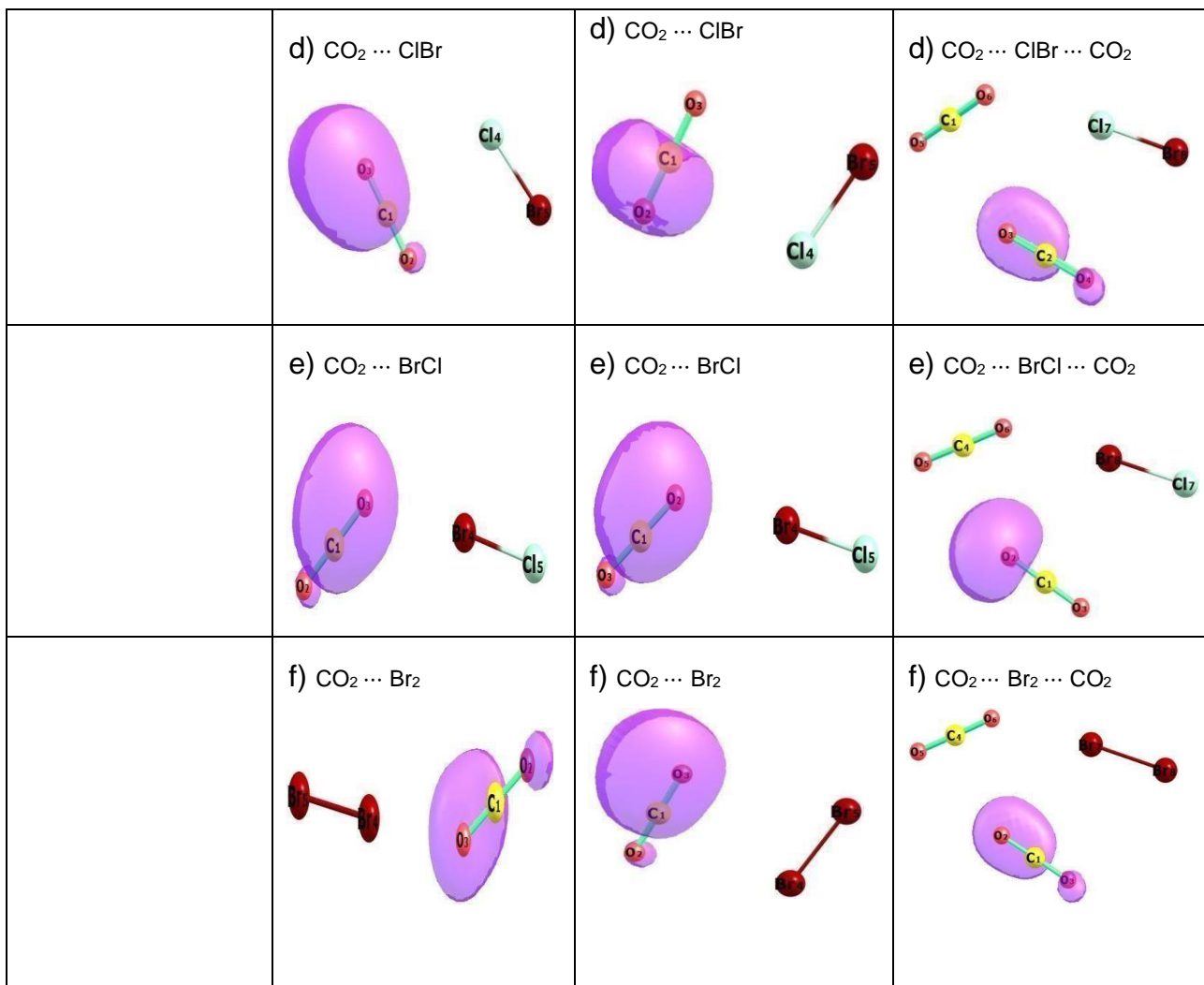
Algo percebido durante o processo das representações é que para cada interação haviam variados possibilidades de representação dos orbitais moleculares,

e isso se explica pelo fato de cada molécula possuir um conjunto de orbitais moleculares, as destacadas abaixo representam os orbitais de interesse dessa pesquisa.

A Figura 10 esquematiza as geometrias e os respectivos LMO para quais as ligações químicas foram analisadas. Essas geometrias são os resultados das otimizações realizadas.

**Figura 10.** Representação dos LMO's do CO obtidos para as geometrias otimizadas

MODELO DE LIGAÇÃO I	MODELO DE LIGAÇÃO II	MODELO DE LIGAÇÃO III	MODELO DE LIGAÇÃO IV
			
a) CO <sub>2</sub> ... CO <sub>2</sub> 	a) CO <sub>2</sub> ... BrF 	a) CO <sub>2</sub> ... BrF 	a) CO <sub>2</sub> ... BrF ... CO <sub>2</sub> 
	b) CO <sub>2</sub> ... ClF 	b) CO <sub>2</sub> ... ClF 	b) CO <sub>2</sub> ... ClF ... CO <sub>2</sub> 
	c) CO <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub> 	c) CO <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub> 	c) CO <sub>2</sub> ... Cl <sub>2</sub> ... CO <sub>2</sub> 



Fonte: Dados da pesquisa 2022

A partir do programa ChemBOS calculou-se as propriedades de recobrimento, levando em consideração o tipo de características que o orbital molecular localizado recebe. Sabendo-se ainda que a repulsão intrarecobrimento mediu o grau de compactação do recobrimento de uma ligação química, calculando assim a repulsão de uma densidade de recobrimento com ela própria. Já a repulsão interrecobrimento emprega duas densidades de recobrimento de ligações distintas, admitindo uma análise da interação de duas ligações químicas. A repulsão extra-recobrimento pode ser calculada entre a densidade de recobrimento de uma ligação e um par isolado ou caroço de um átomo envolvido na ligação de interesse (MOURA JR, 2013).



## 6 CONCLUSÃO

Tendo em vista os aspectos apresentados e estudados com o modelo de recobrimento, é possível afirmar que este possibilitou a extração de informações de inúmeros sistemas moleculares de diversos métodos já conhecidos. Para este modelo observou-se os valores positivos obtidos de  $\alpha OP$  indicaram a densidade compartilhada entre os átomos é de caráter mais macio, ou seja, exibem baixa capacidade de polarização e com alta e média eletronegatividade, levando-se em consideração que se tratava da interação Cl, Br e F.

A partir das observações realizadas é notório que as variações nos valores das propriedades podem explicadas pela eletronegatividade dos halogênios e suas propriedades químicas. Com isso as observações dos aspectos analisados para alguns complexos apontam o comportamento similar ao C ... O (já relatado na literatura). Pode-se observar ainda que houve algumas variações nos valores das propriedades de acordo com cada modelo apresentado, que podem ser explicadas pela eletronegatividade dos halogênios e suas propriedades químicas. A distância da ligação CO é pouco alterada em função da interação com diferentes diatômicas de halogênios em todos os modelos são estudados.

De forma geral, para o modelo I, II, e IV o  $OP$  e  $qOP$  variam da interação do CO<sub>2</sub> com halogênios menos eletronegativos fornecendo assim  $\alpha OP$  menores, essa tendência não se mantém para o modelo III. Para os modelos I, II e IV  $\rho_{BCP}^{\sigma}$  e  $\nabla^2 \rho_{BCP}$  da ligação CO são menores quando o CO<sub>2</sub> interage com halogênios mais eletronegativos, porém para o modelo III a tendência não se mantém.

Além disso os modelos computacionais que foram utilizados nesse estudo computacional apresentaram resultados coerentes e similares com os resultados da literatura dos complexos estudados, com isso o modelo de recobrimento demonstrou sua eficácia para a determinação das propriedades da densidade eletrônica.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, H.J.; IBRAHIM, M. **Como monitorar o sequestro de carbono em sistemas agroflorestais?** Agroflorestaria em las Américas, v.10, p. 109-116, 2003.
- ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **MOLECULAR QUANTUM MECHANICS**. 4th edition. New York: Oxford University Press Inc., 2005.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 9ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BADER, R. A. **Quantum theory of molecular structure and its applications**. Chemical Reviews, 1991.
- BALL, D. W. **Physical Chemistry**. 2ª ed. Stamford: CENGAGE Learning, 2015.
- BATISTA, V. H. S. C.; GRANATO, A. C.; ANGELOTTI, W. F. D. Comparação entre Funcionais de Densidade no Estudo de Propriedades Eletrônicas de derivados da Artemisinina. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 298-304, 2016.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry: III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.** 1993.
- CHAI, J.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with dampened atom-atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n.44, p. 6615-6620, 2008.
- DAMAS G.B., A.B.A. Dias, L.T. Costa, **A quantum chemistry study for ionic liquids applied to gas capture and separation**, J. Phys. Chem. B 118 (2014) 9046–9064.
- GOMES, A. K. M. S. **Estudo teórico dos estados excitados de Porfirinas da família das Oxoclorinas**, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. Trabalho de conclusão de curso. 2020.
- GORDON, M. S. et. al. **The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry**. American Chemical Society, 2001.
- GRABOWSKI, S.J. ; Sokalski, W. A.; Leszczynski, J.; **J. Phys. Chem. A** **2004**, *108*, 1806.
- HIMMETOGLU, B.; FLORIS, A.; DE GIRONCOLI, S. COCCIONI, M. Hubbard corrected DFT energy functionals: The LDA+ U description of correlated systems. **International Journal of Quantum Chemistry**, 2014.
- INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**, 2005. Disponível

[https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs\\_wholereport-1.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf). Acesso em 15 out.2019.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2<sup>a</sup> ed. Chinchester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

JUNIOR. C. V. S. **Implementações computacionais e aplicação no estudo de ligações químicas em metais hexacarbonil isoeletrônicos**. Universidade Federal da Paraíba, 2019.

LEWARS, E. G. Ab initio Calculations. In: **Computational Chemistry**. Springer, Cham, p.193-419. 2016a.

LU, T.; CHEN, F. **Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer**. Journal of Computational Chemistry, 2012.

CASTILHO, N.; MATTA, C.F.; BOYD, R.J. The first example of a cage critical point in a single ring: a novel twisted a helical ring topology. **Chemical Physics Letters**, v.409, n. 4-6, p.265-269, 2005.

MARQUES, MIGUEL A. L. Centro de Física Computacional Universidade de Coimbra P- 3004-516 Coimbra Portugal (2016).

MORGON, N H., CUSTODIO, R. **Teoria do funcional da densidade**. Química nova, Campinas-SP, 1995. 35

MORGON, N. H.; **Computação em química teórica: informações técnicas**. Campinas – SP Química Nova, 2001.

MOURA JR, R. T. Propriedades da Região de Recobrimento da Ligação Química – Aplicação em Moléculas e Métodos de Embedding do Estado Sólido. 173 f. **(Tese de Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Recife, Recife. 2013.**

MOURA JR, R. T.; CARNEIRO NETO, A. N.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L. **Overlap Properties of Chemical Bonds in Generic Systems including Unusual Bonding Situations, 2020. (Artigo Submetido).**

NASCIMENTO, Vinícius Henrique da Cruz. **Estudo computacional da interação do grafeno com gases do efeito estufa**. Universidade Federal da Paraíba – Campus II. 2020.

QUADRELLI R.; S. Peterson, **The energy-climate challenge: recent trends in CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion**, Energy Policy 35 (2007) 5938–5952.

RAVEENDRAN P.; S.L. Wallen, **Cooperative CAH<sub>2</sub>O hydrogen bonding in CO<sub>2</sub>-Lewis base complexes: implications for solvation in supercritical CO<sub>2</sub>**, J. Am.

SANTRA, Biswajit. **Density-functional theory exchange-correlation functionals for hydrogen bonds in water**. Tese de Doutorado. Technische Universität Berlin Berlin. 2010.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2ª Edição, Oxford, Oxford University Press. 1994.

SILVA, E. C. **Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em nanotubo de óxido de zinco: um estudo teórico**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 2015.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

ZHOU, P.P; W.Y. Qiu, S. Liu, N.Z. Jin, **Halogen as halogen-bonding donor and hydrogen-bonding acceptor simultaneously in ring-shaped H<sub>3</sub>N\_X(Y)\_HF (X = Cl, Br and Y = F, Cl, Br) complexes**, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 7408–7418.

## ANEXO A – INPUT PARA SUBMISSÃO DE CÁLCULOS

## INPUT PARA CÁLCULO DE GEOMETRIA DE EQUILÍBRIO

```

$CONTRL
  SCFTYP=RHF
  RUNTYP=OPTIMIZE
  DFTTYP=wB97X-D
  MAXIT=200
  MULT=1
  ICHARG=0
  ISPHER=1
$END
$SYSTEM
  TIMLIM=525600
  MEMORY=65585807
$END
$BASIS
  GBASIS=ACCD
$END
$SCF
  DIRSCF=.TRUE.
$END
$STATPT
  NSTEP=500
$END
$DATA
OPT
C1

```

```

$CONTRL
  SCFTYP=RHF
  NPRINT=3
  DFTTYP=wB97X-D
  MAXIT=200
  MULT=1
  ICHARG=0
  ISPHER=1
  LOCAL=POP
$END
$SYSTEM
  TIMLIM=525600
  MEMORY=65585807
$END
$BASIS
  GBASIS=ACCD
$END
$LOCAL
  PRITLOC=.TRUE.
  MAXLOC=500
  POLDICM=.TRUE.
  FCORE=.FALSE.
  POLNUM=.TRUE.
  MOIDON=.TRUE.
  CVGLLOC=1.0E-8
$END
$SCF
  DIRSCF=.TRUE.
$END

```

## INPUT PARA CÁLCULO QTAIM

```

$CONTRL
  SCFTYP=RHF
  AIMPAC=.TRUE.
  DFTTYP=wB97X-D
  MAXIT=200
  MULT=1
  ICHARG=0
  ISPHER=1
$END
$SYSTEM
  TIMLIM=525600
  MEMORY=65585807
$END
$BASIS
  GBASIS=ACCD
$END
$SCF
  DIRSCF=.TRUE.
$END
$STATPT
  NSTEP=500
$END
$DATA
QTAIM
C1

```

## INPUT PARA CÁLCULO DO LMO