



Universidade de Brasília
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Mestrado em Física

**Estudo da Taxa de Transição de
Conformações Quirais do Peróxido
de Hidrogênio Isolado e na Presença
de Gases Nobres**

Yuri Alves de Oliveira

Dissertação de Mestrado

Brasília - DF

2018

Universidade de Brasília
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Yuri Alves de Oliveira

**Estudo da Taxa de Transição de Conformações
Quirais do Peróxido de Hidrogênio Isolado e na
Presença de Gases Nobres**

*Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Mestrado em Física do Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade de Brasília como requisito para
obtenção do grau de Mestre em Física.*

Orientador: *Prof. Ricardo Gargano*

Co-orientador: *Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto*

Brasília - DF

2018

Ao meu irmão Jonathan Alves de Oliveira

Agradecimentos

Uma pessoa certa vez disse algo mais ou menos assim: *se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes*. Da mesma forma se pude chegar mais longe e concluir este trabalho foi porque me apoiei de pé sobre os ombros dos meus gigantes. E a eles aqui agradeço.

Ao meu orientador Prof. **Ricardo Gargano** pela sua imensa dedicação e afincamento em me ensinar da melhor forma possível tudo que pôde durante o meu mestrado; e também pela confiança que depositou em mim, sempre me motivando a cada novo desafio que surgiu.

Ao Prof. **Pedro Henrique de Oliveira Neto** pelas excelentes discussões que tivemos e por toda sabedoria que compartilhou comigo. Seus ensinamentos foram fundamentais no desbravamento da área do conhecimento que me dediquei a investigar.

A minha mãe **Selma Alves de Macêdo** que mesmo distante sempre esteve comigo tão presente e me ajudou independente de quaisquer dificuldades que surgiram.

Ao meu irmão **Jonathan Alves de Oliveira** que mais que um irmão é meu melhor amigo e meu maior suporte! Sou grato a ele de tal forma que é difícil expressar, pois proporcionou-me toda ajuda possível e me permitiu sempre seguir em frente com determinação.

A minha amiga **Francielle Campos Lima** que mais que uma amiga foi uma família quando precisei! Juntos passamos por bons momentos, vencemos as adversidades que surgiram e um do outro fomos suporte.

A minha amiga **Bárbara Guerra de Souza Guinati** por ter acompanhado minha trajetória no mestrado desde o início e ter sempre confiado no meu potencial como sendo ilimitado.

Ao personagem literário **Sherlock Holmes**, da obra de Arthur Conan Doyle, por ter sido para mim uma fonte de inspiração no meu caminho de investigação científica ao longo dos anos.

Por fim, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela disponibilização de uma bolsa de estudos.

"Sempre tentou. Sempre fracassou. Não importa. Tente de novo.

Fracasse de novo. Fracasse melhor."

—SAMUEL BECKETT (Worstward Ho - 1983)

Resumo

Nos últimos anos têm sido crescente o estudo de moléculas que apresentam quiralidade. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é a molécula mais simples que apresenta esta propriedade. O H_2O_2 possui uma grande importância em diversos campos da ciência, como Física, Química e Biologia. Estudos realizados mostram que esta molécula possui duas conformações quirais, uma configuração *cis* e outra *trans*, sendo cada uma dessas a imagem espelhada da outra. Embora estas conformações quirais possam parecer idênticas elas não o são, e muito mais que isso, elas podem desempenhar ações químicas completamente diferentes. Ter informações sobre como o H_2O_2 (e complexos envolvendo H_2O_2) muda de uma conformação quiral para outra torna-se muito importante, pois pode servir de modelo para investigar o mecanismo de controle de moléculas quirais mais complexas e que possuem aplicabilidade industrial ou farmacêutica. Baseado neste fato, o presente trabalho se propõe a investigar a taxa de transição em função da temperatura entre conformações quirais da molécula peróxido de hidrogênio na presença e na ausência de gases nobres Ng (Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). Para tanto, utiliza-se a Teoria do Estado de Transição (com e sem efeitos de tunelamento), combinado com o método de estrutura eletrônica de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e os conjuntos de funções de base aug-cc-pVTZ (para o peróxido de hidrogênio e complexos com He, Ne, Ar e Kr) e aug-cc-pVTZ-PP (para os complexos com Xe e Rn). Os resultados obtidos mostram que a taxa de transição da conformação *trans* para *cis* do H_2O_2 isolado é menor (para baixas temperaturas) que as do complexos H_2O_2 -Ar, H_2O_2 -Kr, H_2O_2 -Xe e H_2O_2 -Rn. No caso da transição quiral da conformação *cis* para a *trans* as taxas de todos os complexos H_2O_2 -Ng são menores que a da molécula H_2O_2 isolada. Outro ponto marcante é o fato da taxa da transição quiral da conformação *cis* para *trans* ser maior que a da conformação *trans* para *cis* tanto para a molécula de peróxido de hidrogênio isolada como para todos os complexos H_2O_2 -Ng. Estas observações sugerem que a barreira que significativamente separa as configurações quirais do H_2O_2 isolada e dos complexos H_2O_2 -Ng é a barreira-*trans*, uma vez que esta é bem menor do que a barreira-*cis*. Os resultados obtidos mostraram que um pequeno aumento na altura da barreira-*trans*, que ocorre quando os gases nobres formam complexos com o peróxido de hidrogênio, é responsável por uma diminuição significativa na taxa de transição de *cis* para *trans*.

Palavras-chave: Peróxido de Hidrogênio, Gases Nobres, Quiralidade, Estrutura Eletrônica, Teoria do Estado de Transição.

Abstract

In recent years, the study of molecules with chirality has been increasing. Hydrogen peroxide (H_2O_2) is the simplest molecule that presents this property. H_2O_2 has a great importance in several fields of science, such as Physics, Chemistry and Biology. Previous studies show that this molecule has two chiral conformations (*cis* and *trans* conformations) each of which is the mirror image of the other. Although these chiral conformations may appear identical they are not because they may have chemical properties completely different. Information about how H_2O_2 (and complexes involving H_2O_2) changes from a chiral conformation to another becomes very important, because it could serve as a model to investigate the mechanism of control of chiral systems more complex that have industrial or pharmaceutical applicability. Based on this fact, the present study proposes to investigate the thermal chiral rate (TCR) as a function of temperature between chiral conformations of the H_2O_2 isolated and in the presence of noble gases Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe and Rn). For this purpose, a combination of the Transition State Theory (with and without tunneling effects), second-order Møller-Plesset (MP2) electronic structure method and the aug-cc-pVTZ base set functions (for peroxide of hydrogen and complexes with He, Ne, Ar and Kr) and aug-cc-pVTZ-PP (for the complexes with Xe and Rn) is used. The obtained results show that the TCR from *trans* to *cis* chiral conformation of the isolated H_2O_2 is lower (at low temperatures) than the H_2O_2 -Ar, H_2O_2 -Kr, H_2O_2 -Xe and H_2O_2 -Rn TCR. In the case of the transition from *cis* to *trans* conformation the TCR of all H_2O_2 -Ng complexes are smaller than that TCR of the isolated H_2O_2 molecule. Another remarkable point is the fact that the TCR from *cis* to *trans* conformation is greater than that TCR from *trans* to *cis* conformation for both the isolated hydrogen peroxide molecule and for all H_2O_2 -Ng complexes. These observations suggest that the barrier that significantly separates the *trans* and *cis* chiral conformation of H_2O_2 and H_2O_2 -Ng complexes is the *trans*-barrier, since this is much smaller than the *cis*-barrier. The obtained results showed that a small increase in the height of the *trans*-barrier, which occurs when the noble gases form complexes with the hydrogen peroxide, is responsible for a significant decrease in the TCR from *cis* to *trans*.

Keywords: Hydrogen Peroxide, Noble Gases, Chirality, Electronic Structure, Transition State Theory.

Sumário

Introdução	1
1 Teoria do Estado de Transição	4
1.1 A equação de Arrhenius	4
1.2 A equação de Eyring	6
1.3 Uma breve descrição de termodinâmica estatística	8
1.4 A equação de taxa	14
1.5 Correções de tunelamento	16
2 Noções de Física Molecular	20
2.1 O problema eletrônico	20
2.2 O formalismo de Hartree–Fock	24
2.3 As equações de Hartree–Fock–Roothaan	32
2.4 Teoria da perturbação de Møller–Plesset	34
2.5 Conjunto de funções de base	38
2.6 Correção BSSE no complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$	41
3 Descrição da Molécula H_2O_2 e Complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$	43
3.1 O peróxido de hidrogênio H_2O_2	43
3.2 Os gases nobres Ng	45
3.3 Caracterização do H_2O_2 e complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$	46
4 Resultados e Discussões	48
4.1 Cálculo das geometrias, frequências vibracionais e energias	48
4.2 Taxa de mudança de conformação quiral	54
Considerações Finais	76

Lista de Figuras

1	Representação do enantiômero-R e enantiômero-S do fármaco Talidomida.	2
1.1	Representação teórica de uma curva ajustada pela equação de Arrhenius a partir de dados experimentais. O coeficiente angular da reta corresponde a energia de ativação E_a da reação.	5
1.2	Modos vibracionais da molécula H_2O_2 no estado de transição. Há 6 modos vibracionais, 5 deles correspondem as frequências reais ($\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5$ e ν_6) e um deles corresponde a frequência imaginária $\bar{\nu}_1$, que representa a frequência ao longo da coordenada de reação.	6
1.3	O estado de transição é o estado de um sistema localizado no topo ou próximo da barreira de energia potencial obtida pelo CME.	7
1.4	Barreira de potencial proposta pela correção de Wigner em comparação com uma barreira de potencial proposta pela correção de Eckart.	18
2.1	Representação de coordenadas de um sistema molecular com núcleos A e B e elétrons i e j. A interação é considerada aos pares e leva em conta cada um dos pares de núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron.	20
2.2	Representação da aproximação adiabática. Se um sistema é perturbado por uma força $\mathbf{F}_{\text{pert.}}$ de forma suficientemente lenta então os elétrons, i e j, se reconfiguram em relação a mudança de coordenadas do núcleo, A, de tal forma que o auto-estado do sistema permaneça inalterado.	22
2.3	Segundo o método variacional a energia obtida para um sistema molecular, $E_{\text{variacional}}$, será sempre maior ou no máximo igual a energia exata do sistema, E_{exata} .	27
2.4	As duas configurações na figura possuem a mesma probabilidade de encontrar o elétron 1 e na região próxima do núcleo A. Devido a falta de correlação eletrônica do método Hartree-Fock esta probabilidade é calculada levando em conta somente a interação elétron-núcleo(s) e elétron e campo médio formado pelos outros elétrons (neste caso, elétrons de 2 a 5).	30
2.5	Representação da ocupação de <i>spins</i> em cada orbital e respectivos <i>spins</i> orbitais para um sistema de número N par de elétrons e camada fechada.	30

- 2.6 Acima: Representação de uma função 1s do tipo Slater (STO) e uma função 1s do tipo gaussina (GTO). Abaixo: representação de contrações de 3 funções 1s do tipo gaussianas (GTO) que são aproximadamente equivalentes a uma função 1s do tipo Slater (STO). 39
- 2.7 Procedimento de correção *counterpoise* para o erro de sobreposição dos conjuntos de base (BSSE). Neste procedimento o átomo ou molécula de cada monômero comporta-se como um átomo ou molécula *fantasma* e contribui somente com seu respectivo conjunto de função de base. Desta forma, cada monômero é caracterizado pelo conjunto de função de base do complexo. 42
- 3.1 Representação da molécula peróxido de hidrogênio H_2O_2 . Do lado esquerdo: estrutura de Lewis. Do lado direito: geometria molecular. 43
- 3.2 Representação da quiralidade da molécula peróxido de hidrogênio H_2O_2 . 44
- 3.3 Na esquerda: Definições do sistema de coordenadas usado para representar a SEP do H_2O_2 -Ng. Os parâmetros D_{OH} , D_{OO} e χ definem a geometria fixa do molécula H_2O_2 . Os valores R e α definem a posição do átomo Ng em relação ao meio da ligação OO. Na direita: visão axial do complexo de H_2O_2 -Ng. Onde são definidos os ângulos θ , θ_1 e θ_2 que representam as posições absolutas e relativas das duas ligações OH. 46
- 4.1 Curva de energia pontencial (CEP) da molécula H_2O_2 construída a partir do corte da superfície de energia potencial (SEP) ao longo da coordenada de torção $\theta = \theta_2 - \theta_1$. Há duas configurações quirais, localizadas nos denominados poço-*cis* e um poço-*trans*. Estes estão separados por duas barreiras: a primeira denominada de barreira-*cis*, possui uma energia de 5.8950 kcal/mol, e a segunda denominada de barreira-*trans*, possui uma energia de 1.1492 kcal/mol. 49
- 4.2 Curva de energia pontencial (CEP) da molécula H_2O_2 e do complexo H_2O_2 -Ng (He, Ne, Ar, Kr e Xe) construída a partir do corte da superfície de energia potencial (SEP) ao longo da coordenada de torção $\theta = \theta_2 - \theta_1$. 49
- 4.3 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H_2O_2 na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol. 55

- 4.4 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H₂O₂-He na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol. 56
- 4.5 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H₂O₂-Ne na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol. 57
- 4.6 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H₂O₂-Ar na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol. 58
- 4.7 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H₂O₂-Kr na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol. 59
- 4.8 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H₂O₂-Xe na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol. 60
- 4.9 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H₂O₂-Rn na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol. 61
- 4.10 Alturas da barreira-*cis* (A) e barreira-*trans* para o H₂O₂ e complexos H₂O₂-Ng obtidas via TST. 62

-
- 4.11 Taxa de transição convencional da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K. 64
- 4.12 Taxa de transição com correção de tunelamento de Wigner da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K. 65
- 4.13 Taxa de transição com correção de tunelamento de Eckart da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K. 66
- 4.14 Taxa de transição convencional da mudança da conformação quiral *cis* para *trans* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K. 68
- 4.15 Taxa de transição com correção de tunelamento de Wigner da mudança da conformação quiral *cis* para *trans* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K. 69
- 4.16 Taxa de transição com correção de tunelamento de Eckart da mudança da conformação quiral *cis* para *trans* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K. 70
- 4.17 Coluna da esquerda: taxas convencionais e com correções de Wigner e de Eckart da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* do H_2O_2 e dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Coluna da direita: taxas convencionais e com correções de Wigner e de Eckart da mudança da conformação quiral *cis* para *trans* do H_2O_2 e dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Todas as taxas são apresentadas na faixa de temperatura de 4000-100 K. 72

Lista de Tabelas

- 2.1 Contrações dos conjuntos de funções de base aug-cc-pVTZ (para o hidrogênio H, oxigênio O, hélio He, neônio Ne, argônio Ar e criptônio Kr) e aug-cc-pVTZ-PP (para o xenônio Xe e radônio Rn). 41
- 3.1 Distâncias de equilíbrio R_{eq} do Ng em relação ao centro da ligação OO do H_2O_2 nas configurações de *cis* θ_- e *trans* θ_+ , com $\alpha_{\text{eq}} = 0$. 47
- 4.1 Ângulo de torção (θ) e distância de equilíbrio (R_{eq}) para o H_2O_2 e complexos H_2O_2 -Ng para as configurações de barreira-*cis*, poço-*cis*, barreira-*trans* e poço-*trans*. 50
- 4.2 Valores otimizados do ângulo de torção (θ) e distância de equilíbrio (R_{eq}) para o H_2O_2 e complexos H_2O_2 -Ng para as configurações de barreira-*cis*, poço-*cis*, barreira-*trans* e poço-*trans*. 50
- 4.3 Frequências vibracionais para a configuração de barreira-*cis*. O sinal negativo nas frequências $\bar{\nu}_1$ representa uma frequência imaginária, característica de estado um transição. 51
- 4.4 Frequências vibracionais para a configuração de poço-*cis*. 51
- 4.5 Frequências vibracionais para a configuração de barreira-*trans*. O sinal negativo nas frequências $\bar{\nu}_1$ representa uma frequência imaginária, característica de um estado de transição. 52
- 4.6 Frequências vibracionais para a configuração de poço-*trans*. 52
- 4.7 Energias (em hartree) para as configurações barreira-*cis*, *cis*, barreira-*trans* e *trans*. 53
- 4.8 Alturas, da barreira-*cis* (E_{b-cis}) e barreira-*trans* ($E_{b-trans}$), em unidade de kcal/mol e temperatura equivalente, T_{b-cis} para a barreira-*cis* e $T_{b-trans}$ para a barreira-*trans*, em unidade de Kelvin (K). 53
- 4.9 Energias de ativação (em unidades de kcal/mol) convencional $E_a(\text{C})$, com correções de Eckart $E_a(\text{W})$ e de Wigner $E_a(\text{E})$, para a taxa de transição de *trans* para *cis*, obtidas pelo ajuste à equação de Arrhenius modificada. 71
- 4.10 Energias de ativação (em unidades de kcal/mol) convencional $E_a(\text{C})$, com correções de Eckart $E_a(\text{W})$ e de Wigner $E_a(\text{E})$, para a taxa de transição de *cis* para *trans*, obtidas pelo ajuste à equação de Arrhenius modificada. 71

- 4.11 Diferença entre as alturas da barreira-*trans* do H_2O_2 isolado e dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, $\Delta = E_{b\text{-trans}}(\text{H}_2\text{O}_2) - E_{b\text{-trans}}(\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng})$, e porcentagem de diminuição da taxa de transição de *cis* para *trans* do H_2O_2 isolado em relação a taxa dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ para as temperaturas de 4000 K, 298.15 K e 100 K.

Introdução

O peróxido de hidrogênio H_2O_2 , comumente conhecido quando em solução aquosa como água oxigenada, é uma molécula de grande interesse em diversos campos de estudo: Astrofísica [1], Astroquímica [2], Química Aplicada [3], Física [4], Medicina [5] ou mesmo para utilização caseira [6]. Ela é utilizada na área odontológica como um componente fundamental no processo de branqueamento de dentes [7]. Na medicina, o H_2O_2 é um antisséptico e cicatrizante, sendo utilizado tanto para desinfetar e limpar pequenas feridas quanto também no combate a fungos [8, 9]. Pode ser utilizado como enxaguante bucal para limpeza e tratamento de inflamações na gengiva ou para gargarejo no tratamento de infecções na garganta [10]. Ela pode ser utilizada também para retirar manchas, como de sangue por exemplo, de tecidos brancos [11]. Vale ressaltar que, devido a seu efeito abrasivo, soluções contendo peróxido de hidrogênio não devem ser ingeridas [12], pois pode causar irritações e, mesmo seu uso caseiro deve ser feito com cautela. A molécula de H_2O_2 é uma molécula muito semelhante quimicamente à água e estudos recentes revelaram a presença desta molécula no espaço [13], o que pode sugerir presença de água. Desta forma, o H_2O_2 se configura em uma importante molécula de estudo astroquímico. Quimicamente, esta molécula possui tamanha aplicabilidade devido ao oxigênio extra, em relação ao H_2O , o que a torna bastante reativa. Seus efeitos reativos são tão acentuados que comercialmente ela é normalmente vendida em frascos opacos para evitar contato direto com a luz, que pode ocasionar reações químicas e conseqüentemente perda da sua propriedade química de interesse [14].

Uma notável característica do H_2O_2 é que ela é a molécula mais simples que apresenta *quiralidade* [15]. Um corpo é dito *quiral* se a sua imagem especular não pode ser sobreposta a sua imagem real, caso contrário ele é dito *não-quiral*. O nome quiral é derivado da palavra grega *khéir*, que significa mão [16], assim escolhido pois representa o exemplo mais simples da propriedade em questão. É fácil visualizar que a imagem espelhada de uma das mãos não pode ser sobreposta com a real e configura desta forma um exemplo de quiralidade [17]. Estudos recentes propõem que a quiralidade do H_2O_2 pode, inclusive, desempenhar um papel fundamental na origem dos organismos vivos [18]. Tais estudos são apresentados com um pouco mais de detalhe no Capítulo 4. Do ponto de vista químico, duas moléculas que possuem os mesmos átomos e as mesmas ligações entre cada átomo, mas que são a imagem espelhada uma da outra, são denominadas de *enantiômeros* [17].

Moléculas quirais normalmente possuem ações químicas diferentes e desta forma

devem ser estudadas com atenção antes de serem utilizadas para um determinado fim [19]. Um caso muito conhecido que envolve quiralidade é a o do fármaco Talidomida utilizado por volta 1957 e 1962 como sedativo e aliviador de náuseas em mulheres grávidas e que foi descoberto a longo prazo como sendo responsável por um trágico efeito de causar mutações em fetos [20]. Tal fármaco era produzido em quantidades iguais de seus enantiômeros, o enantiômero-R e o enantiômero-S. Cada um possui a atividade óptica de desviar o plano da luz polarizada para uma direção, o R para direita e o S para esquerda, e desta forma uma mistura meio a meio destes enantiômeros é opticamente inativa [21]. Entretanto, cada um deles possui atividade química e biológica diferente, o R é responsável pelos efeitos sedativos e aliviador de náuseas enquanto que o L foi descoberto como sendo um agente teratogênico, um causador de mutações em fetos [20]. Uma representação destes enantiômeros é apresentada na Figura 1.

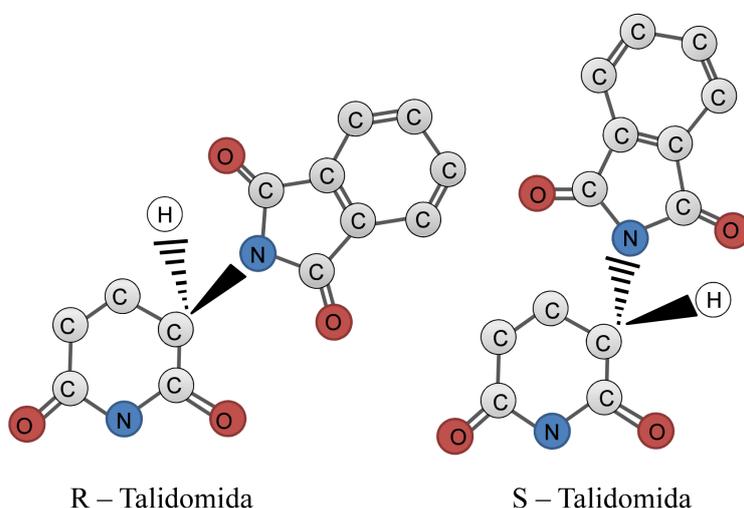


Figura 1 Representação do enantiômero-R e enantiômero-S do fármaco Talidomida.

Em um trabalho recente [22] foram feitas investigações, via simulações no arcabouço da Física e Química Computacional, da molécula de H_2O_2 e complexos de H_2O_2 com gases nobres Ng (Ng=hélio He, neônio Ne, argônio Ar, criptônio Kr e xenônio Xe). Os gases nobres são elementos químicos que ocupam o grupo 18 (ou família 8A) na Tabela Periódica, sendo conhecidos pelas suas propriedades químicas comuns de não-reatividade com outros átomos ou moléculas [23]. Tais características são de grande interesse pois pode-se aproveitar delas em aplicações em que reações químicas não são desejadas. Por exemplo, o Ne e o Ar são utilizados em sistemas de iluminação de lâmpadas fluorescentes com o objetivo de evitar a oxidação do filamento de tungstênio [24]. Entretanto, mesmo que os Ng tenham baixíssima reatividade eles podem interagir eletronicamente. No trabalho citado, foram construídos os perfis energéticos de cada complexo H_2O_2 -Ng e investigada a quiralidade dos mesmos.

O presente trabalho tem como objetivo principal estender as investigações sobre a quiralidade da molécula H_2O_2 com o cálculo das taxas de transição entre as conformações quirais do H_2O_2 isolado e na presença dos gases nobres He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn. Estas

taxas são obtidas via método TST (do inglês *Transition State Theory*) convencional [25] e utilizando as correções de tunelamento de Wigner [26] e Eckart [27].

No Capítulo 1 é desenvolvido e apresentado a metodologia TST para o cálculo das taxas de transição. Para tal, apresentamos primeiramente a chamada equação de Eyring [28] que fornece uma equação primitiva para o cálculo da taxa e, posteriormente, com a utilização de ferramentas e conceitos que interligam a cinética química e a termodinâmica estatística, obtém-se a forma final da equação de taxa em termos das funções de partição molecular do sistema. Apresentamos também duas correções de tunelamento para o cálculo da taxa, a de Wigner e a de Eckart.

No Capítulo 2 são apresentadas as bases teóricas e técnicas da Física e Química Computacional empregadas na utilização dos cálculos das propriedades necessárias para calcular a taxa de mudança de quiralidade do H_2O_2 e complexos com Ng. Especificamente, é apresentado o problema molecular e desenvolvida as técnicas necessárias para obter soluções viáveis para o mesmo, como a aproximação de Born-Oppenheimer [29]. Posteriormente é apresentado o formalismo de Hartree-Fock para resolver a equação de Schrödinger eletrônica [30] e, como consequência desta tentativa, as equações de Hartree-Fock-Roothaan [31]. Por fim, são apresentados os conjuntos de funções de base e o nível de cálculo utilizados computacionalmente no trabalho.

No Capítulo 3 a molécula H_2O_2 e o complexos com Ng são descritos e apresentados conforme investigações realizadas por trabalhos antecedentes [4, 15, 22, 32]. No Capítulo 4 apresentamos os resultados dos cálculos obtidos via pacote computacional de cálculo de estruturas eletrônicas *Gaussian 09* [33] para as geometrias, frequências vibracionais e energias necessárias para utilização da TST. Na sequência exibimos os resultados do cálculo da taxa para cada sistema e analisamos os resultados obtidos. Por fim, são apresentadas as considerações finais do trabalho e as perspectivas futuras.

Teoria do Estado de Transição

Neste capítulo apresentamos a teoria que é utilizada no presente trabalho para investigar a taxa de transição entre conformações quirais da molécula H_2O_2 e complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (He, Ar, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). Inicialmente exibimos uma das primeiras tentativas de estudar a velocidade de reações em sistemas químicos, através da equação de Arrhenius, e posteriormente deduzimos a forma primitiva da equação de Eyring. Em seguida, é feita a conexão entre a cinética química e a termodinâmica estatística culminando na equação final de taxa que é utilizada neste trabalho. Apresentamos também duas correções de tunelamento, as correções de Wigner e de Eckart.

1.1 A equação de Arrhenius

A Teoria do Estado de Transição TST (do inglês *Transition State Theory*) [25], também denominada de Teoria do Complexo Ativado, foi desenvolvida principalmente por Henry Eyring [28] e Michael Polanyi [34] entre 1928 e 1935. Tal teoria apresenta-se como um aprimoramento em relação a denominada *Teoria das Colisões* [35], apresentando uma forma de calcular a constante de velocidade de reações químicas.

Sabe-se que o aumento da temperatura é responsável pelo aumento da velocidade das reações químicas, isto é, quanto mais alta a temperatura maior a energia fornecida ao sistema e mais rápida será a reação [36]. Entretanto, diferentes sistemas podem apresentar leis de velocidade diferentes, reações podem ocorrer de forma abrupta com uma pequena mudança de temperatura ou mesmo se saturar após determinado valor limite de temperatura. As reações químicas mais comuns são aquelas nas quais a velocidade de reação apresenta uma dependência exponencial com a temperatura. Baseando-se nisso, em 1889, Svante A. Arrhenius propôs [37] uma lei empírica de velocidade das reações, que pode ser deduzida a partir do estudo do comportamento de reações que possuem dependência exponencial com a temperatura. Para estas reações têm-se que

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (1.1)$$

em que $k(T)$ é a *constante de velocidade da reação*, E_a é a *energia de ativação* da reação, R é a *constante universal dos gases* (de valor 1.9872×10^{-3} kcal mol⁻¹ K⁻¹) e T é a

temperatura. A energia de ativação E_a é entendida como sendo a mínima energia que deve ser fornecida ao sistema para que a reação ocorra, quanto maior por E_a mais lentamente a formação de produtos deve ocorrer. Diferenciando e integrando a Equação (1.1) obtém-se

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.2)$$

e resolvendo esta equação obtém-se

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT}, \quad (1.3)$$

em que A é uma constante normalmente denominada de *fator pré-exponencial* e está associada a frequência total de moléculas ou átomos que colidem durante a reação. A Equação (1.3) é denominada *equação de Arrhenius* [37]. O sucesso desta equação está na possibilidade de calcular a energia de ativação por meio do ajuste desta equação em relação a curva gerada a partir de dados experimentais, sendo E_a o coeficiente angular da reta gerada pelo ajuste. Um exemplo é apresentado na Figura 1.1.

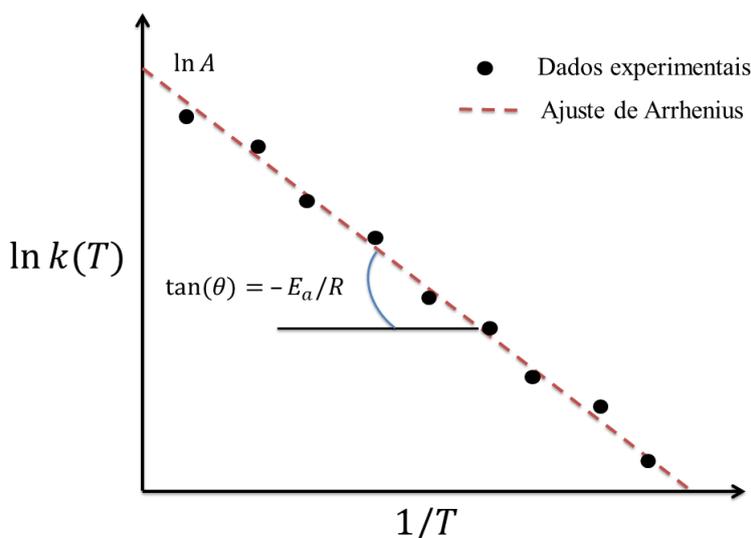


Figura 1.1 Representação teórica de uma curva ajustada pela equação de Arrhenius a partir de dados experimentais. O coeficiente angular da reta corresponde a energia de ativação E_a da reação.

Para que sejam formados produtos, os reagentes devem se aproximar espacialmente e diversos fatores determinam a ocorrência da reação. Os átomos ou moléculas entram em colisões, trocam energias entre si e rompem e formam ligações. Neste processo, estão envolvidos diversos aspectos que não são descritos pela equação de Arrhenius, tais como fases vibracionais, rotacionais, parâmetros de impacto, entre outros [38]. As teorias mais conhecidas que permitem explicar os parâmetros de Arrhenius (A e E_a) e estes aspectos citados são a Teoria das Colisões e a TST [39]. Esta última utiliza-se de ferramentas mais poderosas e precisas e é a utilizada neste trabalho, sendo apresentada com maiores detalhes na próxima seção.

1.2 A equação de Eyring

O ponto de partida da TST está em assumir que existe um equilíbrio químico especial, denominado de Estado de Transição (do inglês *Transition State* - TS) [28], entre os reagentes (R_1 e R_2) e produtos (P_1 e P_2) de uma reação química do tipo bimolecular na forma



Este equilíbrio é instável e dura um prazo de tempo muito curto. O símbolo \rightleftharpoons na Equação (1.4) indica que a TS pode ser formada a partir de reagentes e os reagentes podem ser formados a partir da TS.

O estado de transição é caracterizado por ter uma única *frequência imaginária*, que é representada aqui por $\bar{\nu}_1$. Para uma molécula não linear há $3N - 6$ graus de liberdade vibracionais, em que N é o número de átomos da molécula. Por exemplo, para a molécula H_2O_2 a quantidade de modos vibracionais é igual a $3(4) - 6 = 6$. Portanto, há 6 frequências vibracionais características. Para um estado de transição de uma molécula não linear a quantidade de frequências reais é igual a $3N - 5$, pois um dos modos vibracionais está associado a frequência imaginária que representa a vibração ao longo da coordenada de reação do sistema molecular. A *coordenada de reação* pode ser representada, por exemplo, pela mudança angular nas configurações moleculares e/ou nas distâncias das ligações que ocorrem durante a reação química de formação do produto a partir dos reagentes [40]. Assim, no caso do estado de transição da molécula H_2O_2 há 5 frequências reais e uma frequência imaginária, conforme é apresentado na Figura 1.2.

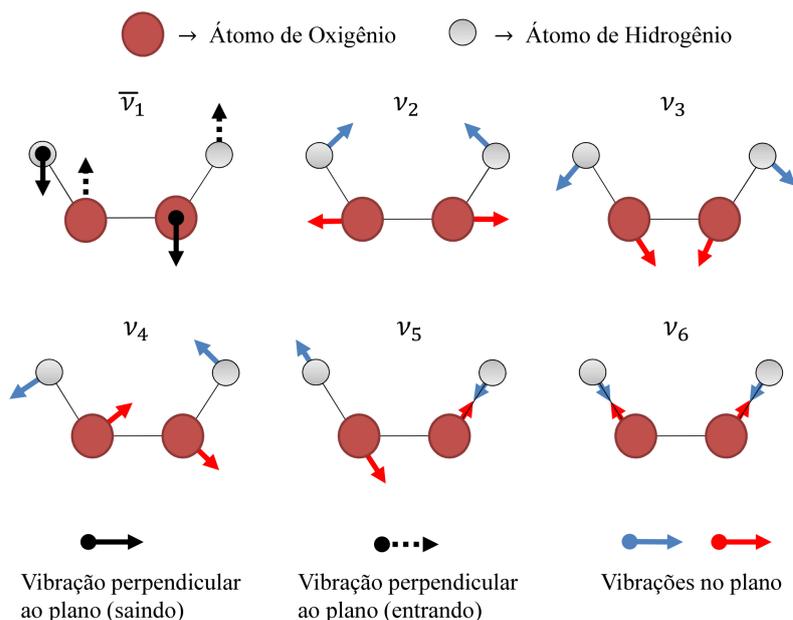


Figura 1.2 Modos vibracionais da molécula H_2O_2 no estado de transição. Há 6 modos vibracionais, 5 deles correspondem as frequências reais (ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5 e ν_6) e um deles corresponde a frequência imaginária $\bar{\nu}_1$, que representa a frequência ao longo da coordenada de reação.

Se a reação for unidimensional ao longo da coordenada de reação, então, o estado de transição é aquele localizado no ponto mais alto da barreira de energia potencial. Isto

representa uma configuração de máximo da curva de energia de potencial que conecta os reagentes com os produtos, conforme apresentado na Figura 1.3. Neste ponto a derivada segunda da energia potencial é negativa pois representa o ponto mais alto de uma curva parabólica com concavidade voltada para baixo, o que implica em uma frequência imaginária $\bar{\nu}_1$ que é o que caracteriza a TS. Para os reagentes se transformarem em produtos, eles devem adquirir energia suficiente para vencer esta barreira. Dada a *superfície de energia potencial* (SEP) do sistema molecular, a coordenada de reação é a aquela que conforme modificada permite o sistema fluir pelo *caminho de mínima de energia* (CME).

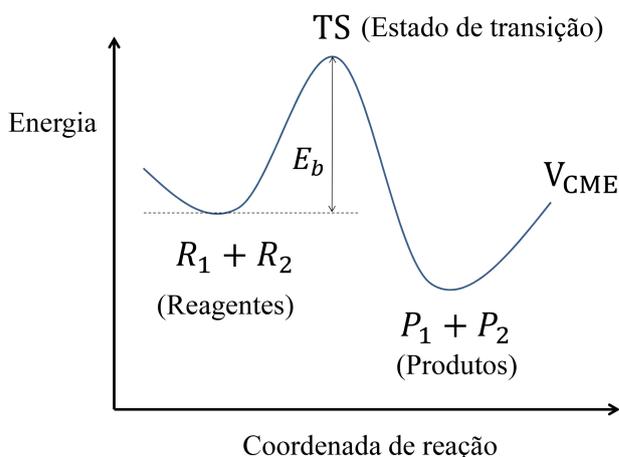


Figura 1.3 O estado de transição é o estado de um sistema localizado no topo ou próximo da barreira de energia potencial obtida pelo CME.

As velocidades das reações, isto é, as velocidades com que são formados reagentes a partir da TS, TS a partir dos reagentes e produtos a partir da TS são [39], respectivamente,

$$v_1 \equiv \frac{d[R_1 + R_2]}{dt} = k_1[\text{TS}], \quad (1.5)$$

$$v_2 \equiv \frac{d[\text{TS}]}{dt} = k_2[R_1][R_2], \quad (1.6)$$

e

$$v_3 \equiv \frac{d[P_1 + P_2]}{dt} = k_3[\text{TS}]. \quad (1.7)$$

A velocidade de reação *direta*, sem levar em conta o estado de transição, é dada por

$$\frac{d[P_1 + P_2]}{dt} = k_{\text{taxa}}[\text{TS}]. \quad (1.8)$$

Embora não explicitado, tem-se que $k_i = k_i(T)$. O objetivo é escrever a constante de taxa k_{taxa} em termos de das constantes que dependem somente dos reagentes e do estado de transição. Como a TS é um suposto de estado de equilíbrio, e é suposto que reação bimolecular é pode formar TS a partir dos reagentes e reagentes a partir da TS, então pode-se definir uma obter uma constante de equilíbrio partindo do pressuposto que a por

um curto período de tempo a velocidades v_1 e v_2 , das equações (1.5) e (1.6), são iguais

$$v_1 = v_2 = k_1[TS] = k_2[R_1][R_2]. \quad (1.9)$$

A partir desta equação pode-se definir uma nova constante de equilíbrio, denominada de *constante de quase-equilíbrio* K_{TS} , dada por

$$K_{TS} \equiv \frac{k_2}{k_1} = \frac{[TS]}{[R_1][R_2]}. \quad (1.10)$$

Assim, tem-se que

$$[TS] = K_{TS}[R_1][R_2], \quad (1.11)$$

substituindo a concentração da TS na Equação (1.7) obtém-se que

$$\frac{d[P_1 + P_2]}{dt} = k_3 K_{TS} [R_1][R_2]. \quad (1.12)$$

Comparando esta equação com a Equação (1.8) obtém-se, finalmente, que

$$k_{\text{taxa}}(T) = k_3 K_{TS}. \quad (1.13)$$

A Equação (1.13) é uma forma primitiva da denominada *equação de Eyring* [39], que determina a taxa com que se formam reagentes e produtos a partir de um estado de transição, uma TS. Entretanto, esta equação não encontra-se na forma usual para ser utilizada para o cálculo da taxa, pois há duas constantes para serem determinadas explicitamente, a constante de velocidade de formação de produtos k_3 a partir da TS e a constante de quase-equilíbrio K_{TS} .

1.3 Uma breve descrição de termodinâmica estatística

Para determinar o K_{TS} da Equação (1.13) é necessário recorrer a termodinâmica estatística. Segundo a *lei da distribuição de Boltzmann* [39] a temperatura termodinâmica é o único parâmetro que determina as populações dos estados de um sistema em equilíbrio. Por populações entende-se a razão entre um número de partículas N_i , ocupando um estado i com energias E_i , e o número total de partículas $N = \sum_i N_i$ do sistema termodinâmico. Matematicamente isso é descrito por [39]

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{q} e^{-E_i/k_B T}, \quad (1.14)$$

em que p_i representa as populações, k_B é a *constante de Boltzmann*, T é a temperatura e

$$q \equiv \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (1.15)$$

é a *função de partição molecular*. A soma em i é em relação a todos os estados de energias possíveis do sistema. Entende-se que a função de partição possui a informação de como as probabilidades são particionadas entre os microestados do sistema, uma vez que $N_i = Np_i$.

Uma aproximação razoável é supor que a energia de uma molécula é a soma dos diferentes modos de movimento, de tal forma que [39]

$$E = E^{\text{trans.}} + E^{\text{rot.}} + E^{\text{vib.}} + E^{\text{ele.}}, \quad (1.16)$$

em que $E^{\text{trans.}}$ é a energia translacional, $E^{\text{rot.}}$ a rotacional, $E^{\text{vib.}}$ a vibracional e $E^{\text{ele.}}$ a eletrônica. Como a energia total é a soma de cada contribuição independente [39], então a função de partição pode ser fatorizada como um produto de cada uma das contribuições

$$q = \sum_{i(\text{translacional})} \sum_{i(\text{rotacional})} \sum_{i(\text{vibracional})} \sum_{i(\text{eletrônico})} e^{-(E^{\text{trans.}} + E^{\text{rot.}} + E^{\text{vib.}} + E^{\text{ele.}})/k_B T}. \quad (1.17)$$

Assim, a função de partição total é dada por

$$q = q^{\text{trans.}} q^{\text{rot.}} q^{\text{vib.}} q^{\text{ele.}}. \quad (1.18)$$

A *função de partição de translação* $q^{\text{trans.}}$, para uma partícula livre com massa m que se move ao longo de uma dimensão de comprimento l_x , pode ser avaliada fazendo uso do fato de que a separação de níveis de energia é muito pequena e que um grande número de estados são acessíveis em temperaturas normais. Desta forma os níveis de energia podem ser considerados como sendo contínuos e a contribuição de soma da função de partição translacional se torna uma integral. Resolvendo a integral, levando em conta tais considerações, obtém-se a seguinte função de partição de translação [39]

$$q_{l_x}^{\text{trans.}} = \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{h} l_x, \quad (1.19)$$

em que h é a *constante de Planck*. A extensão para três dimensões é realizada fazendo simplesmente o produto da função partição para cada dimensão espacial, $V = l_x l_y l_z$, assim

$$q^{\text{trans.}} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} V. \quad (1.20)$$

Para o caso do modo rotacional, os níveis de energias são discretos, embora a proximidade destas energias são tais que o sistema pode ser considerado completamente excitado em temperaturas normais. Como consequência disso, a *função de partição*

rotacional para uma molécula linear com dois graus de liberdade pode ser escrita como [39]

$$q^{\text{rot.}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma}, \quad (1.21)$$

em que I é o momento de inércia da molécula e σ é o denominado *número de simetria*, representando a quantidade de rotações que são equivalentes no espaço. Para uma molécula não-linear deve-se levar em conta os três graus de liberdade de rotação espacial e os três momentos de inércia I_A , I_B e I_C . Assim, para uma molécula não linear tem-se que [39]

$$q^{\text{rot.}} = \frac{(\pi)^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A I_B I_C k_B T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (1.22)$$

O modo vibracional possui níveis de energia razoavelmente espaçados e a ocupação desses é parcial, desta forma, eles devem ser levados em conta. Assim, a *função de partição vibracional* é calculada estritamente como uma soma sobre cada um dos estados ocupados, para um oscilador unidimensional tem-se que [39]

$$q^{\text{vib.}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}, \quad (1.23)$$

em que ν é a frequência de vibração. No caso de n graus de liberdade vibracionais a função de partição vibracional é dada pelo produto de n funções de partição tal como apresentada, assim

$$q^{\text{vib.}} = \prod_i^n \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}}, \quad (1.24)$$

sendo que ν_i é cada uma das frequências vibracionais fundamentais.

Na maioria dos casos, no equilíbrio térmico e em situações de temperaturas normais, somente o estado de menor de energia encontra-se ocupado. Desta forma, as energias eletrônicas não devem contribuir de forma considerável para a função de partição total. Uma boa aproximação realizada é desconsiderar as contribuições dos *spins* nucleares e eletrônicos e adotar como zero o nível fundamental de energia para a *função de partição eletrônica*. Com estas considerações tem-se que [39]

$$q^{\text{ele.}} = 1. \quad (1.25)$$

O próximo passo é obter a constante de quase-equilíbrio K_{TS} da reação, para isso é necessário obter a *energia livre de Gibbs* G em termos destas quantidades anteriormente obtidas. A energia livre de Gibbs determina a espontaneidade de uma reação química, que depende da energia liberada na reação representada pela *entalpia* H , sendo que uma parte desta energia é gasta nas colisões e é utilizada para reorganizar os átomos do sistema. Esta reorganização depende da temperatura T do sistema e é caracterizada pela entropia

S do mesmo. Sendo assim, têm-se que G é dado por [39]

$$G = H - TS. \quad (1.26)$$

A entalpia por sua vez é dada em termos da *energia interna* U do sistema, da pressão p e do volume V , sendo [39]

$$H = U + pV. \quad (1.27)$$

O termo pV determina a energia necessária para expandir as fronteiras do sistema. A energia interna U é simplesmente a soma das energias cinética e potencial das partículas do sistema gasoso. Para processos químicos espontâneos tem-se que $\Delta G < 0$, para não-espontâneos $\Delta G > 0$ e no equilíbrio $\Delta G = 0$.

Uma outra formulação para determinar a energia envolvida em uma reação química é por meio da *energia livre de Helmholtz* A , sendo essa dada em termos da energia interna U , da temperatura T e da entropia S do sistema. Esta energia é definida como sendo [39]

$$A = U - TS. \quad (1.28)$$

As equações (1.27) e (1.26) permitem escrever G , Equação (1.27), como

$$G = A + pV. \quad (1.29)$$

A grosso modo, a energia livre de Gibbs compreende a energia total liberada enquanto que a de Helmholtz compreende a energia útil total. Para escrever a energia de Gibbs em termos das funções de partição q recorre-se a definição de *peso estatístico* W . O peso estatístico é a quantidade de maneiras diferentes de construir um sistema molecular com número de partículas fixas. Para um sistema de N moléculas W é por definição [39]

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots}, \quad (1.30)$$

aplicando o logaritmo obtém

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln N_i!. \quad (1.31)$$

Utilizando a denominada *aproximação de Stirling's* [39]

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (1.32)$$

pode-se reescrever a equação (1.31) como

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N}. \quad (1.33)$$

Esta expressão representa a quantidade de microestados existentes nos átomos que compõe o sistema. A partir disto, Boltzmann propôs que a entropia S de um sistema é diretamente proporcional a quantidade de microestados W , sendo portanto [39]

$$S = k_B \ln W. \quad (1.34)$$

Assim, utilizando a Equação (1.33) e a lei de distribuição de Boltzmann, Equação (1.14), pode-se escrever S como

$$S = \frac{1}{T} \sum_i N_i \epsilon_i + k_B \sum_i N_i \ln q. \quad (1.35)$$

Por definição [39] a variação da energia interna numa reação é dada por $U - U(0) = \sum_i N_i \epsilon_i$, isso permite escrever a Equação (1.35) como

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln q^N. \quad (1.36)$$

Para o caso de moléculas independentes e distinguíveis, define-se a função de partição $Q \equiv q^N$ [39], de forma que

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q. \quad (1.37)$$

A partir da expressão para a entropia (1.37) e utilizando que $U(0) = A(0)$ a energia livre de Helmholtz (1.28) pode ser escrita como

$$A - A(0) = -k_B T \ln Q, \quad (1.38)$$

e utilizando esta equação pode-se escrever a variação da energia livre do sistema ΔG em uma reação química, a partir da Equação (1.29), como

$$G - G(0) = -k_B T \ln Q + pV. \quad (1.39)$$

Da *lei dos gases ideais* [39] tem-se que $pV = nRT$ e utilizando que $A(0) = G(0)$ tem-se que

$$G = G(0) - k_B T \ln Q + nRT. \quad (1.40)$$

Sem perda de generalidade, assumindo agora que as moléculas são independentes e distinguíveis e neste caso $Q = q^N/N!$ tem-se que [39]

$$G = G(0) - k_B T (N \ln q - \ln N!) + nRT. \quad (1.41)$$

Utilizando novamente a aproximação de Stirling's, Equação (1.32), obtém-se que

$$G = G(0) - Nk_B T \ln q + Nk_B T \ln N - Nk_B T + nRT. \quad (1.42)$$

Por definição, $k_B = R/N_A = nR/N$, sendo que $N_A = N/n$ é a *constante de Avogadro*. Assim, pode-se escrever a Equação (1.42) na forma

$$G = G(0) - nRT \ln \frac{q}{N}. \quad (1.43)$$

Para uma reação bimolecular, tal como a apresentada em (1.4), do tipo



a energia livre de Gibbs padrão ΔG° da reação de formação do estado de transição a partir dos reagentes é dada pela diferença entre a energia livre de Gibbs padrão do estado de transição G_{TS}° com a energia livre de Gibbs padrão dos reagentes $G_{R_1}^\circ$ e $G_{R_2}^\circ$ [39], isto é,

$$\Delta G^\circ = G_{\text{TS}}^\circ - G_{R_1}^\circ - G_{R_2}^\circ. \quad (1.45)$$

Por *padrão* entende-se a condição no qual os elementos químicos e do sistema estão na forma mais estável em uma pressão de 1 bar (≈ 0.987 atm) e a temperatura de 25 °C. Desta forma, a partir da Equação (1.43) tem-se que

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= G_{\text{TS}}^\circ(0) - G_{R_1}^\circ(0) - G_{R_2}^\circ(0) \\ &- nRT \left(\ln \frac{q_{\text{TS}}^\circ}{N} - \ln \frac{q_{R_1}^\circ}{N} - \ln \frac{q_{R_2}^\circ}{N} \right). \end{aligned} \quad (1.46)$$

Sendo $G(0) = U(0)$ define-se a energia

$$E = nE_0 = G_{\text{TS}}^\circ(0) - G_{R_1}^\circ(0) - G_{R_2}^\circ(0) \quad (1.47)$$

de forma que a Equação (1.49) pode ser escrita como

$$\Delta G^\circ = nE_0 - nRT \ln \left(\frac{q_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N \right) \quad (1.48)$$

ou

$$\Delta G^\circ = -nRT \left[-\frac{E_0}{RT} + \ln \left(\frac{q_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N \right) \right]. \quad (1.49)$$

Em condições padrão, a energia de livre de Gibbs padrão de uma reação, tal como a apresentada nesta seção, é dada por [39]

$$\Delta G^\circ = -nRT \ln K, \quad (1.50)$$

em que K é a *constante de equilíbrio* da reação química. Como o interesse é na reação de

formação do estado de transição a partir dos reagentes, então a constante de equilíbrio K corresponde a constante de quase-equilíbrio K_{TS} . Assim, substituindo a relação da Equação (1.50) na Equação (1.49) e aplicando a exponencial dos dois lados da equação obtém-se finalmente que

$$K_{\text{TS}} = \frac{q_{\text{TS}}^{\circ}}{q_{R_1}^{\circ} q_{R_2}^{\circ}} N e^{-E_b/RT}. \quad (1.51)$$

A energia E_b corresponde a energia da barreira de potencial que os reagentes devem vencer para que se transformem em produto, ela é calculada pela diferença da energia da TS coma a energia dos reagentes $E_b = E_{\text{TS}} - E_{\text{reagentes}}$. É importante ressaltar que a energia da barreira E_b não é, normalmente, igual a energia de ativação E_a apresentada na equação de Arrhenius, Equação (1.3). A energia E_a geralmente é obtida por meio do ajuste de uma curva gerada a partir de dados experimentais e, desta forma, pode variar dependendo das condições estabelecidas para determinar a taxa de reação no sistema. Enquanto que a energia E_b para um mesmo sistema é sempre fixa.

1.4 A equação de taxa

Para a função de partição vibracional da TS a frequência imaginária de vibração representada por $\bar{\nu}_1$, presente na Equação (1.23), é muito menor do que para uma vibração molecular comum [39]. Isso ocorre porque esta oscilação corresponde ao complexo transformando-se em reagentes e/ou produtos a partir da TS. De forma que $h\bar{\nu}_1/k_B T \ll 1$ e a exponencial na Equação (1.23) pode ser expandida, o que leva a

$$q_{\text{TS}}^{\text{vib.}} = \frac{1}{1 - h\bar{\nu}_1/k_B T + (-h\bar{\nu}_1/k_B T)^2/2! + \dots} \approx \frac{k_B T}{h\bar{\nu}_1}. \quad (1.52)$$

O termo $\bar{\nu}_1$ refere-se a frequência imaginária da TS. Se $\bar{q}_{\text{TS}}^{\circ}$ representa a função de partição da TS sem levar em conta a função de partição de vibração q_{TS}^V , então pode-se escrever a constante de quase-equilíbrio, Equação (1.51), como

$$K_{\text{TS}} = \frac{k_B T}{h\bar{\nu}_1} \frac{\bar{q}_{\text{TS}}^{\circ}}{q_{R_1}^{\circ} q_{R_2}^{\circ}} N e^{-E_b/RT}. \quad (1.53)$$

Supondo que a velocidade de reação de passagem do complexo através da TS é proporcional à frequência vibracional $\bar{\nu}_1$ ao longo da coordenada de reação tem-se, então, que a constante de velocidade com se forma o produto a partir da TS, Equação (1.7), pode ser escrita como [39]

$$k_3 = \kappa(T) \bar{\nu}_1, \quad (1.54)$$

em que $0 < \kappa(T) \leq 1$ é o denominado *coeficiente de transmissão*. Desta forma, a equação de Eyring, Equação (1.13), pode ser escrita utilizando esta expressão e a Equação (1.53)

como

$$k_{\text{taxa}}(T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{q}_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N e^{-E_b/RT}. \quad (1.55)$$

É usual escrever esta equação em termos das *funções de partição molares*, $q_m = q/n$. Utilizando que $N_A = N/n$, pode-se então escrever a Equação (1.55) equação como

$$k_{\text{taxa}}(T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{q}_{m,\text{TS}}^\circ}{q_{m,R_1}^\circ q_{m,R_2}^\circ} N_A e^{-E_b/RT}. \quad (1.56)$$

Nas situações em que $\kappa(T) = 1$, a Equação (1.56) é a denominada *equação de taxa convencional de Eyring*. A constante de taxa desta forma é determinada a partir dos parâmetros que caracterizam os reagentes e a TS.

A energia da barreira E_b que aparece na Equação (1.56), é normalmente denominada de energia da barreira clássica, pois não leva em consideração a energia de ponto-zero ϵ_{ZPE} (ZPE do inglês *Zero-Point Energy*). Quanticamente esse energia representa o mínimo de energia possível que um sistema físico pode ter, sendo $\epsilon_{\text{ZPE}} \neq 0$. Uma correção pode ser realizada [41] somando ϵ_{ZPE} a energia da barreira clássica, de forma que

$$E_b^0 = E_b + E_{\text{ZPE}}. \quad (1.57)$$

Assim, a Equação (1.56) pode ser escrita como

$$k_{\text{taxa}}(T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{q}_{m,\text{TS}}^\circ}{q_{m,R_1}^\circ q_{m,R_2}^\circ} N_A e^{-E_b^0/RT}. \quad (1.58)$$

É usual escrever a constante de taxa de reação, ao invés da equação de Arrhenius, em termos da denominada *equação de Arrhenius modificada* [42], dada por

$$k(T) = AT^n e^{-E_a/RT}, \quad (1.59)$$

em que o termo T^n é adicionado para tornar explícita a dependência do fator pré-exponencial com temperatura, sendo n uma constante. Nas situações nas quais $n = 0$ recupera-se a equação de Arrhenius canônica. A curva obtida pela constante de taxa de reação versus a temperatura, obtida pela Equação (1.58), é normalmente ajustada para a forma de Arrhenius modificada e desta forma pode-se determinar os parâmetros A , n e E_a [43]. Sendo esta uma forma útil para realizar comparações entre velocidade de reações de sistemas diferentes e com diferentes correções, como as correções de tunelamento que são apresentadas na seção que segue.

1.5 Correções de tunelamento

A quantidade $\kappa(T)$ denominada de coeficiente de transmissão, presente na Equação (1.55), determina a fração de espécies químicas que formam a TS e passam diretamente para os produtos. Como apresentado na seção anterior $0 < \kappa(T) \leq 1$. Este coeficiente representa o efeito de tunelamento da coordenada de reação do sistema químico e é normalmente mais evidenciado para átomos e/ou moléculas leves e em baixas temperaturas.

O efeito de tunelamento surge devido ao tratamento ondulatório previsto pela mecânica quântica para partículas em nível atômico, na qual uma partícula com energia E menor que a barreira de potencial possui uma probabilidade diferente de zero de atravessar (ou *tunelar*) a barreira de potencial. Diversas reações possuem valores de $\kappa(T)$ experimentais iguais a unidade. Duas correções de tunelamento bastante conhecidas são as correções de tunelamento propostas por Wigner [26] e a de Eckart [27]. Ambas são utilizadas neste trabalho.

O ponto de partida da correção de tunelamento é considerar uma correção do potencial $V(x)$ da equação de Schrödinger independente do tempo, dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x). \quad (1.60)$$

A *correção de tunelamento de Wigner* propõe um potencial do tipo parabólico, expandindo a energia potencial em uma série de Taylor em torno de $x = 0$ tem-se que

$$V(x) = V(0) + \left[\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right]_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} \right]_{x=0} x^2 + \dots \quad (1.61)$$

Em um ponto de mínimo ou de máximo, como é o caso de interesse, a derivada primeira de $V(x)$ é zero. Supondo que o potencial é do tipo harmônico, $V(x) = (1/2)kx^2$, tem-se que

$$\left[\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} \right]_{x=0} = k, \quad (1.62)$$

em que k é a *constante de mola* dada por $k = m(2\pi\nu)^2$. Assim, considerando a expansão da Equação (1.61) até segunda ordem tem-se que

$$V(x) = V(0) + \frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2 x^2. \quad (1.63)$$

A *correção de tunelamento de Wigner* propõe um potencial do tipo parabólico tal como esse apresentado, em que $V(0)$ corresponde a energia da barreira de potencial E_b do CME, ν é a frequência de vibração do estado de transição $\bar{\nu}_1$ e a coordenada x corresponde a coordenada de reação representado pela letra s . Além disso, o potencial parabólico possui

a concavidade voltada para baixo e na situação de quase-equilíbrio (no estado de transição) a constante de mola é igual ao negativo da energia potencial. Logo, um sinal negativo deve ser adicionado no termo de potencial parabólico da Equação (1.63). Uma representação do potencial parabólico de Wigner é apresentado na Figura 1.4. Assim, este potencial é dado por

$$V_{\text{Wigner}}(s) = E_b - \frac{1}{2}m(2\pi\bar{v}_1)^2s^2, \quad (1.64)$$

o que implica resolvendo a equação de Schrödinger, Equação (1.60), com este potencial em um coeficiente de transmissão dado por [44]

$$\kappa_{\text{Wigner}}(T) = 1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\bar{v}_1}{k_B T} \right)^2, \quad (1.65)$$

Para baixíssimas temperaturas o efeito de correção de tunelamento de Wigner não é muito eficaz e para tal é necessário considerar correções mais aprimoradas, como a correção de tunelamento Eckart [45].

A *correção de tunelamento Eckart* propõe um potencial do tipo

$$V(x) = \frac{Ae^{\alpha x}}{1 + e^{\alpha x}} + \frac{Be^{\alpha x}}{(1 + e^{\alpha x})^2}, \quad (1.66)$$

em que α é um parâmetro que determina a largura da barreira e A e B são parâmetros que podem ser positivos, negativos ou zero. O parâmetro A corresponde a diferença de energia em $V(x \rightarrow -\infty)$ e $V(x \rightarrow +\infty)$ e o B é um parâmetro que mede a altura da barreira. Este potencial é do tipo simétrico quando $A = 0$, e antissimétrico caso contrário. Quando $A = 0$ pode-se escrever o potencial de Eckart como

$$V(x) = \frac{B}{2[\cosh(\alpha x) + 1]}, \quad (1.67)$$

o que descreve um potencial do tipo simétrico tal como é apresentado na Figura 1.4. Por outro lado, quando A é diferente de zero o potencial é antissimétrico.

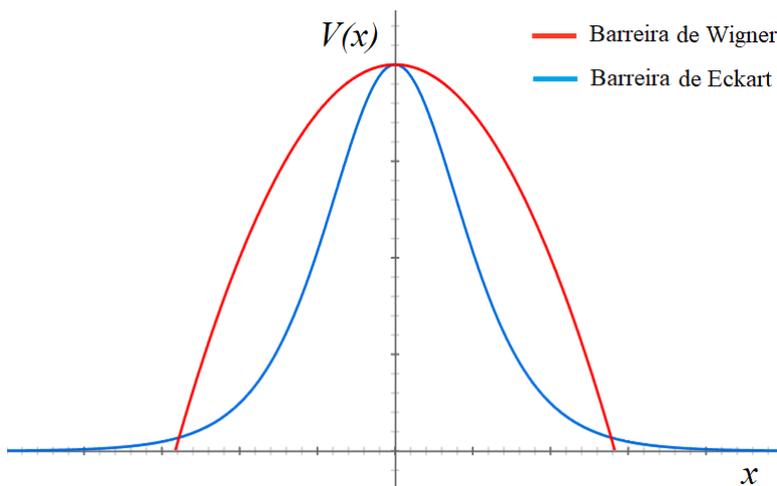


Figura 1.4 Barreira de potencial proposta pela correção de Wigner em comparação com uma barreira de potencial proposta pela correção de Eckart.

A forma mais usual, no estudo de taxas de reações, do potencial proposto por Eckart, Equação (1.66), é dada por

$$V_{\text{Eckart}}(s) = \frac{Ae^{\alpha(s-s_0)}}{1 + e^{\alpha(s-s_0)}} + \frac{Be^{\alpha(s-s_0)}}{[1 + e^{\alpha(s-s_0)}]^2}, \quad (1.68)$$

em que s é a coordenada da reação e s_0 é a coordenada de reação correspondente ao máximo da barreira. Resolvendo a equação de Schrödinger, Equação (1.60), com este potencial obtém-se para uma partícula de energia E a seguinte [46] *probabilidade de transmissão*

$$P_{\text{Eckart}}(E) = 1 - \frac{\cosh[2\pi(k - \beta)] + \cosh(2\pi\delta)}{\cosh[2\pi(k - \beta)] + \cosh(2\pi\delta)}, \quad (1.69)$$

sendo que os parâmetros k , β e δ dependem da energia E , dos parâmetros A , B e da frequência imaginária $\bar{\nu}_1$.

O tunelamento para uma partícula de energia E pode ser avaliado a partir da probabilidade de transmissão $P(E)$. Classicamente $P_{\text{cláss.}}(E) = 1$ para $E > E_b$ e $P_{\text{cláss.}}(E) = 0$ para $E < E_b$, isto é, uma partícula não consegue atravessar a barreira se tiver menor energia que a mesma. Entretanto, em mecânica quântica há uma probabilidade de transmissão $P_{\text{quânt.}}(E)$ diferente de zero da partícula penetrar e atravessar a barreira. Em condições reais uma reação química envolve uma grande quantidade de partículas ou moléculas que cobrem uma variedade de energias, de forma que um modelo mais realista consiste em um fluxo de partículas ou moléculas em equilíbrio térmico a uma temperatura T colidindo com a barreira. Se N_0 é o número total de partículas que se aproximam da barreira por unidade de tempo, então uma maneira aproximada de lidar com a distribuição de energias de um fluxo tal como este é por meio da lei de distribuição da forma [46]

$$\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T} dE. \quad (1.70)$$

Se f_0 representa o fluxo total de partículas ou moléculas que tentam atravessar a barreira,

então a taxa de partículas que atravessaram a barreira, $k(T)$, é dada pela probabilidade de transmissão $P(E)$ integrada sobre a distribuição de partículas que, de acordo com a Equação (1.70), é dada por

$$k(T) = f_0 \int_0^N \frac{dN}{N} P(E) = \frac{f_0}{k_B T} \int_0^\infty dE P(E) e^{-E/k_B T}. \quad (1.71)$$

O taxa de partículas que atravessaram classicamente, $k_{\text{cláss.}}(T)$, é dada simplesmente por esta integral com $P_{\text{cláss.}}(E) = 1$ e limite inferior E_b , pois quando $E < E_b$ tem-se que $P(E) = 0$. Assim,

$$k_{\text{cláss.}}(T) = \frac{f_0}{k_B T} \int_{E_b}^\infty dE e^{-E/k_B T} = f_0 e^{-E_b/k_B T}. \quad (1.72)$$

A correção de tunelamento quântico $\kappa(T)$ pode, desta forma, ser calculada a partir da razão entre a taxa quântica $k_{\text{quânt.}}(T)$ e a taxa clássica $k_{\text{cláss.}}(T)$ com que as partículas atravessam a barreira. Logo, de acordo com as equações (1.71) e (1.72) a correção de tunelamento é dada por

$$\kappa(T) = \frac{k_{\text{quânt.}}(T)}{k_{\text{cláss.}}(T)} = \frac{e^{E_b/k_B T}}{k_B T} \int_0^\infty dE P_{\text{quânt.}}(E) e^{-E/k_B T}, \quad (1.73)$$

sendo que o integrando representa a distribuição de partículas que atravessaram a barreira em função da energia. Embora esta equação não possa ser resolvida analiticamente, ela pode ser avaliada e resolvida numericamente. Assim, a correção de de tunelamento de Eckart, com coeficiente de transmissão dado pela Equação (1.69), é dada por

$$\kappa_{\text{Eckart}}(T) = \frac{e^{E_b/k_B T}}{k_B T} \int_0^\infty dE P_{\text{Eckart}}(E) e^{-E/k_B T}, \quad (1.74)$$

Noções de Física Molecular

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica e computacional utilizadas neste trabalho. Inicialmente é formulado o problema eletrônico, sendo construído por meio de algumas aproximações. Em seguida é apresentada uma solução da equação de Schrödinger eletrônica por meio do formalismo de Hartree-Fock e conseqüente e formulação das equação de Hartree-Fock-Roothaan. Posteriormente apresentamos os conjuntos de funções de base e o nível de cálculo que são empregados nos cálculos computacionais neste trabalho.

2.1 O problema eletrônico

O principal objetivo de qualquer problema molecular em mecânica quântica é resolver a equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo [47]. Para um sistema molecular composto de N elétrons com localizações representadas por um conjunto de coordenadas $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ e M núcleos com localizações representadas por um conjunto de coordenadas $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M\}$, a equação de Schrödinger independente do tempo é [47]

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

em que \hat{H} representa o operador hamiltoniano, E a energia total do sistema e $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ a função de onda do respectivo sistema molecular. Uma exemplo representativo de um sistema molecular é apresentado na Figura 2.1.

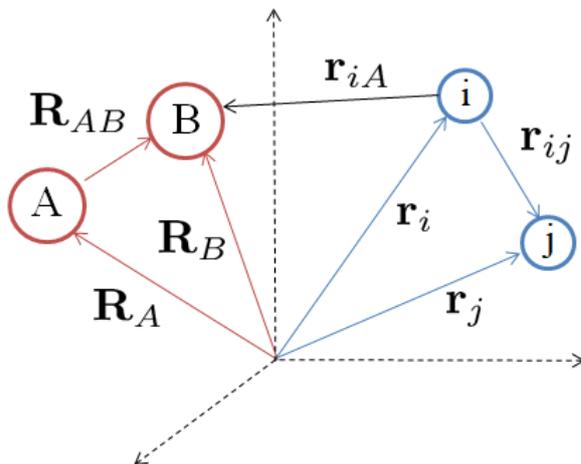


Figura 2.1 Representação de coordenadas de um sistema molecular com núcleos A e B e elétrons i e j. A interação é considerada aos pares e leva em conta cada um dos pares de núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron.

Precisamente, o hamiltoniano \hat{H} é da forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

em que \hbar é a *constante de Planck reduzida* ($h/2\pi$), m_e é a massa de um elétron, M_A é a massa do núcleo A , Z_A é o número atômico do núcleo A , e é a carga em módulo de um elétron, $\nabla_i^2 \equiv \sum_{k=1}^3 \partial^2/\partial r_k^2$ e $\nabla_A^2 \equiv \sum_{k=1}^3 \partial^2/\partial R_k^2$. Na Equação (2.2), o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro a atração coulombiana entre elétrons e núcleos, o quarto a repulsão coulombiana entre os núcleos e o quinto a repulsão coulombiana entre os elétrons. Os termos cinéticos são obtidos a partir da definição canônica de operador de energia cinética $\hat{T} \equiv \hat{p}^2/2m$, sendo que $\hat{p} \equiv -i\hbar\nabla$ [48]. O potencial coulombiano é obtido por meio da definição usual de interação coulombiana entre cargas elétricas $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij}|$ [49]. Tradicionalmente, é comum utilizar *unidades atômicas* [47], sendo $e = m_e = \hbar = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$, de forma que (2.2) pode ser reescrita na forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Em razão do acoplamento elétrons-núcleos, a Equação (2.1) com o operador hamiltoniano dado em (2.3) se torna impossível de ser resolvida de forma analítica. Desta forma, algumas considerações e aproximações devem ser realizadas para obter uma solução conveniente. Uma primeira consideração que normalmente é feita é supor que a função de onda pode ser separada em uma função de onda que descreve a parte eletrônica $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e outra que descreve a parte nuclear $\Psi_N(\mathbf{R})$. De tal forma que

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

em que a função de onda eletrônica $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ depende parametricamente das coordenadas nucleares \mathbf{R} . Este processo é denominado de *expansão adiabática* [50]. Nesta expansão assume-se que se a perturbação realizada no sistema for suficientemente lenta, então o sistema deve reconfigurar-se de forma que seu auto-estado (a função de onda) é conservado. Fisicamente tal aproximação é justificada pela massa menor e, conseqüentemente, velocidade maior dos elétrons em relação aos núcleos. Se uma pequena perturbação ocorrer no sistema os elétrons por serem mais rápidos possuem um tempo maior para reconfigurar-se

as mudanças de posições nucleares. Uma representação desta aproximação é apresentada na Figura 2.2.

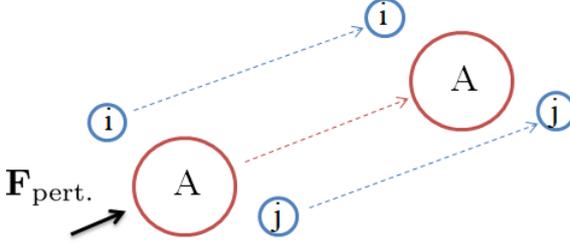


Figura 2.2 Representação da aproximação adiabática. Se um sistema é perturbado por uma força $\mathbf{F}_{\text{pert.}}$ de forma suficientemente lenta então os elétrons, i e j , se reconfiguram em relação a mudança de coordenadas do núcleo, A , de tal forma que o auto-estado do sistema permaneça inalterado.

Considerando a atuação do operador laplaciano ∇_A^2 , da Equação (2.3), sobre $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R})$ tem-se que

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}) &= \frac{1}{M_A} \Psi_N(\mathbf{R}) \nabla_A^2 \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \frac{1}{M_A} \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \Psi_N(\mathbf{R}) \\ &+ \frac{1}{M_A} [2 \nabla_A \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_A \Psi_N(\mathbf{R})]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Como consequência da aproximação adiabática os termos $\nabla_A \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\nabla_A^2 \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ variam muito lentamente com a distância internuclear \mathbf{R} . Além disso, estes termos estão divididos pela massa nuclear M_A que é da ordem de 1840 vezes a massa do elétron. Logo, é razoável supor que

$$\frac{1}{M_A} \Psi_N(\mathbf{R}) \nabla_A^2 \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0 \quad (2.6)$$

e

$$\frac{1}{M_A} [2 \nabla_A \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_A \Psi_N(\mathbf{R})] \approx 0. \quad (2.7)$$

A eliminação destes dos termos permite desacoplar a função de onda eletrônica da nuclear, sendo esta aproximação denominada *aproximação de Born-Oppenheimer* [29]. De forma que a Equação (2.5) pode ser escrita como

$$\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}) \approx \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_N(\mathbf{R}). \quad (2.8)$$

A partir de (2.8), e definindo $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \equiv \Psi_e$ e $\Psi_N(\mathbf{R}) \equiv \Psi_N$, pode-se reescrever a equação (2.1) como

$$\begin{aligned} &- \Psi_N \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_e - \Psi_e \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_N - \Psi_e \Psi_N \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + \\ &+ \Psi_e \Psi_N \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} + \Psi_e \Psi_N \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} = E \Psi_e \Psi_N. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dividindo a equação (2.9) por $\Psi_e \Psi_N$ obtém-se

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_e - \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi_N} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_N - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} = E. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Separando a parte eletrônica da parte nuclear

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_e - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} = E - \frac{1}{2} \frac{1}{\Psi_N} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_N - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} = E(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

em que $E(\mathbf{R})$ é a constante de separação. De forma que, explicitando agora a dependência das coordenadas, obtemos uma *equação de Schrödinger eletrônica*

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.12)$$

e uma *equação de Schrödinger nuclear*

$$\left[E(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} \right] \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_N(\mathbf{R}). \quad (2.13)$$

O termo $E(\mathbf{R})$ é interpretado como sendo um potencial gerado pelos elétrons e corresponde as energias eletrônicas [47]. Pode-se, assim, definir um *potencial efetivo* $V(\mathbf{R})$ [47], dado por

$$V(\mathbf{R}) \equiv E(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|}. \quad (2.14)$$

Assim, a Equação (2.13) pode ser escrita como

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_N(\mathbf{R}). \quad (2.15)$$

A equação (2.15) descreve o movimento translacional, rotacional e vibracional do sistema molecular. Desta forma, o problema molecular está devidamente caracterizado. Resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica (2.12) obtém-se a energia $E(\mathbf{R})$ e, conseqüentemente, obtém-se $V(\mathbf{R})$. Para cada conjunto de coordenadas nucleares fixas \mathbf{R} a equação de Schrödinger eletrônica é resolvida e um conjunto de energias é obtido. Com isso, pode-se resolver a equação de Schrödinger nuclear, Equação (2.15), e determinar as propriedades

rotacionais, vibracionais e translacionais do sistema como um todo [47]. Neste trabalho, para os objetivos propostos, o interesse é centrado no problema eletrônico e, portanto, na resolução da equação de Schrödinger eletrônica.

Definindo o denominado *operador de uma partícula* na Equação (2.12) como sendo

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|}, \quad (2.16)$$

têm-se que a equação de Schrödinger eletrônica pode ser escrita como

$$\left(\hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.17)$$

A energia eletrônica $E(\mathbf{R})$ pode ser obtida multiplicando $[\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})]^*$ pela esquerda da Equação (2.17) e integrando em relação a \mathbf{r} , assumindo que a função de onda é *ortonormalizada*, de forma que

$$\begin{aligned} E(\mathbf{R}) &= \sum_i \int d\mathbf{r} [\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})]^* \hat{h}(\mathbf{r}_i) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \int d\mathbf{r} [\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})]^* \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.2 O formalismo de Hartree–Fock

Um dos primeiros modelos que alcançou relativo sucesso em resolver a equação eletrônica de Schrödinger e representar a estrutura eletrônica de um sistema microscópico foi o de Hartree-Fock (HF), proposto pelos físicos Douglas Rayner Hartree [30] e Vladimir Aleksandrovich Fock [51]. Este modelo teve tamanha eficácia na época que tornou-se referência no estudo de representação de sistemas atômicos e moleculares, constituindo uma primeira aproximação para modelos posteriores de maior eficácia.

Para resolver a equação de Schrödinger eletrônica, recorre-se a teoria dos orbitais moleculares [47]. Tal teoria supõe que a função de onda de um sistema de N elétrons é composta pelo produto direto das funções de onda eletrônicas de cada um dos N de elétrons. Essa construção é usualmente denominada de *produto de Hartree* [47] e permite trocar o problema de obter a função de onda de N elétrons pelo problema de obter N funções de onda de um elétron. Neste formalismo cada elétron é caracterizado pela sua respectiva função de onda representada por $\psi_a(\mathbf{r}_i)$, sendo que o índice subscrito da função de onda representa o estado eletrônico ocupado pelo elétron (sendo $a = 1, \dots, N$) e \mathbf{r}_i a coordenada cartesiana do elétron $i = 1, 2, \dots, N$. Por simplificação de notação, a função de

onda eletrônica $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é representada a partir de agora como $\Psi(\mathbf{r})$. De forma que [47]

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (2.19)$$

A função de onda (2.19) não leva em consideração o *spin* de cada elétron. Para adicioná-lo, é conveniente observar o caso de um sistema de 2 elétrons [47]. Supondo que o elétron 1 ocupa o orbital 1 com função de *spin* $\alpha(\omega_i)$, que corresponde ao *spin* para cima (do inglês *spin up*), e o elétron 2 ocupa o orbital 2 com função de *spin* $\beta(\omega_i)$, que corresponde ao *spin* para baixo (do inglês *spin down*). Estas funções de *spin* são ortonormalizadas de tal forma que

$$\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i)\alpha(\omega_i) = \int d\omega_i \beta^*(\omega_i)\beta(\omega_i) = 1 \quad (2.20)$$

e

$$\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i)\beta(\omega_i) = \int d\omega_i \beta^*(\omega_i)\alpha(\omega_i) = 0. \quad (2.21)$$

Assim, a função de onda $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ é agora representada por $\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_1)$ e é dada pelo produto da função de onda antiga com a *função de spin* $\alpha(\omega_1)$, isto é,

$$\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_1) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1). \quad (2.22)$$

Nesta notação, $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i)$ representa a dependência da função de onda da coordenada espacial e coordenada de *spin*. Analogamente, para o segundo elétron a função de onda deve ser $\psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)$. Estas novas funções de onda são denominadas de *spin orbital* [47]. Assim, a função de onda total para dois elétrons $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ é dada por

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2). \quad (2.23)$$

A função de onda total eletrônica deve contemplar todas as possibilidades, isto é, cada elétron pode estar ou com *spin* $\alpha(\omega_i)$ ou $\beta(\omega_i)$. De forma que a função de onda total deve ser da forma

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2^{1/2}}[\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)] \quad (2.24)$$

ou, simplesmente,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2^{1/2}}[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1)\psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) + \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2)\psi_2^\beta(\mathbf{x}_1)]. \quad (2.25)$$

O fator $1/2^{1/2}$ surge da *normalização* da função de onda $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$. Essa formulação, contudo, não satisfaz o *princípio da exclusão de Pauli*, no qual o sinal da função de onda deve ser trocado para cada mudança de posição de pares de elétrons. Para contornar este problema modifica-se a função de onda de tal forma que ela seja uma soma convenientemente construída com sinais positivos e negativos ao longo do soma [47]. Assim, a função de

onda total do sistema, Equação (2.23), passa a ser

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{(N!)^{1/2}} [\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1)\psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N^\beta(\mathbf{x}_N) - \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2)\psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) \dots \psi_N^\beta(\mathbf{x}_N) + \dots \\ &+ \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_N)\psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N^\beta(\mathbf{x}_1)], \end{aligned} \quad (2.26)$$

sendo que $1/(N!)^{1/2}$ é o fator de normalização no caso geral e $N!$ representa a quantidade de combinações possíveis de combinar funções de onda espaciais com funções de *spin*. A forma da Equação (2.26) sugere que ela pode ser representada em termos de um determinante, denominado de *determinante de Slater* [52]. De forma que

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \det \begin{bmatrix} \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) & \psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N^\beta(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) & \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N^\beta(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_N) & \psi_2^\beta(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N^\beta(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}. \quad (2.27)$$

A partir desta formulação, em que a função de onda $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ pode ser escrita em termos de um determinante de Slater e devido a indistinguibilidade dos elétrons pode-se demonstrar que a energia eletrônica $E(\mathbf{R})$, Equação (2.18), pode ser escrita como

$$\begin{aligned} E(\mathbf{R}) &= \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{r}_i [\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^* \hat{h}(\mathbf{x}_i) \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=a}^N \left\{ \int d\mathbf{x} [\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^* [\psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j)]^* \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i) \psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j) + \right. \\ &\left. + \int d\mathbf{x} [\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^* [\psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j)]^* \frac{\hat{P}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i) \psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j) \right\}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

O termo \hat{P}_{ij} representa o *operador de permutação*, que troca a coordenada \mathbf{r}_j de um elétron pela coordenada \mathbf{r}_i , isto é, ele troca dois elétrons de lugares. Definindo as quantidades

$$H_{aa}^{\text{core}} = \int d\mathbf{x}_i [\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^* \hat{h}(\mathbf{x}_i) \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i), \quad (2.29)$$

$$\mathcal{J}_{ab} = \int d\mathbf{x} [\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^* [\psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j)]^* \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i) \psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j) \quad (2.30)$$

e

$$\mathcal{K}_{ab} = \int d\mathbf{x} [\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^* [\psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j)]^* \frac{\hat{P}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i) \psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j). \quad (2.31)$$

O sobrescrito *core* (que pode ser traduzido como *central*) refere-se ao termo que representa a energia cinética do elétron e interação coulombiana de atração do mesmo com um núcleo

central. Pode-se escrever a energia eletrônica $E(\mathbf{R})$, da Equação (2.28), como

$$E(\mathbf{R}) = \sum_{a=1}^N H_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\mathcal{J}_{ab} + \mathcal{K}_{ab}). \quad (2.32)$$

O método de Hartree-Fock é um método conhecido como do tipo variacional [53]. Segundo o *princípio variacional*, se uma função de onda arbitrária Ψ_N é escolhida para calcular a energia $E_{\text{variacional}}$ do sistema molecular, então, o valor obtido para esta energia nunca será menor que o valor da energia exata E_{exata} [53]. Uma representação desta afirmação é apresentada na Figura 2.3. A melhor forma da função de onda é aquela correspondente a menor energia possível e, portanto, é aquela que minimiza o valor esperado do hamiltoniano do sistema, isto é,

$$E_{\text{variacional}} = \frac{\int d\mathbf{x} \Psi(\mathbf{x})^* \hat{H} \Psi(\mathbf{x})}{\int d\mathbf{x} \Psi(\mathbf{x})^* \Psi(\mathbf{x})} \geq E_{\text{exata}}. \quad (2.33)$$

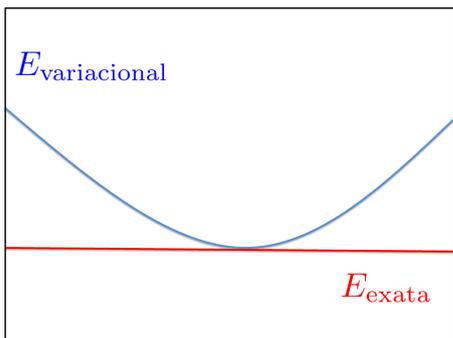


Figura 2.3 Segundo o método variacional a energia obtida para um sistema molecular, $E_{\text{variacional}}$, será sempre maior ou no máximo igual a energia exata do sistema, E_{exata} .

Hartree e Fock demonstraram que o melhor hamiltoniano possível \hat{H} para a Equação (2.33), isto é, aquele que minimiza a energia variacional $E_{\text{variacional}}$, é o *operador de Fock* $\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x}_i)$. Este operador obedece a denominada *equação de Hartree-Fock*, que é dada por [39]

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x}_i) \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i) = \epsilon_a \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i), \quad (2.34)$$

em que ϵ_a corresponde a energia do elétron i ocupando o orbital a . A Equação (2.34) é similar a equação de Schrödinger e, analogamente, o operador de Fock é da forma [39]

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x}_i) = \hat{h}(\mathbf{x}_i) + v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_i), \quad (2.35)$$

em que $\hat{h}(\mathbf{x}_i)$ é o operador de uma partícula, definido na Equação (2.16), e $v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_i)$ é o denominado *potencial de Hartree-Fock* dado por [39]

$$v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_i) = \sum_{b=1}^N [\hat{\mathcal{J}}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{\mathcal{K}}_b(\mathbf{x}_i)]. \quad (2.36)$$

Por sua vez, $\hat{J}_b(\mathbf{x}_i)$ é o denominado de *operador de Coulomb* e é dado por

$$\hat{J}_b(\mathbf{x}_i) = \int d\mathbf{x}_j [\psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j)]^* \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j) \quad (2.37)$$

e $\hat{K}_b(\mathbf{x}_i)$ é o denominado de *operador de troca* e é dado por

$$\hat{K}_b(\mathbf{x}_i) = \int d\mathbf{x}_j [\psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j)]^* \frac{\hat{P}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \psi_b^\alpha(\mathbf{x}_j). \quad (2.38)$$

O termo \hat{P}_{ij} representa o operador de permutação. O somatório até N significa que está sendo somado sobre cada um dos *spins* orbitais. O operador de troca é uma consequência da natureza antissimétrica da função de onda construída por um único determinante de Slater e não possui um análogo clássico [47].

O potencial efetivo $v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_i)$, Equação (2.36), representa o potencial médio que um elétron sente devido a presença dos outros $N - 1$ elétrons, isto é, no método Hartree-Fock a interação é construída de tal forma que cada elétron interage com todos os núcleos e com o campo médio formado pelos outros $N - 1$ elétrons. Em geral, quanto menor a proximidade dos elétrons maior é a diferença entre $\hat{J}_b(\mathbf{x}_i)$ e $\hat{K}_b(\mathbf{x}_i)$ e, conseqüentemente, maior é o potencial médio $v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_i)$.

Uma equação geral de (2.34) é escrita como

$$\left\{ \hat{h}(\mathbf{x}_i) + \sum_{b=1}^N [\hat{J}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_b(\mathbf{x}_i)] \right\} \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i) = \epsilon_a \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i). \quad (2.39)$$

Para cada elétron uma equação dessa é construída, de forma que estas formam um conjunto de equações de *spins* orbitais $\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)$ com auto-valores sendo suas respectivas energias ϵ_a . O potencial de Hartree-Fock $v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_i)$ sentido pelo elétron i , conforme apresentado em (2.36), depende *spins* orbitais dos outros elétrons j . Mesmo com esta não-linearidade a equação de Hartree-Fock pode ser resolvida iterativamente [47].

A energia de Hartree-Fock corresponde a soma das energias ϵ_a para cada *spin* orbital [47]. Ela é obtida multiplicando o lado esquerdo da Equação (2.39) por $[\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^*$, integrando em relação a \mathbf{x}_i e somando sobre cada estado eletrônico

$$\begin{aligned} \sum_{a=1}^N \epsilon_a &= \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_i [\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^* \hat{h}(\mathbf{x}_i) \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i) \\ &+ \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \int d\mathbf{x}_i [\psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i)]^* [\hat{J}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_b(\mathbf{x}_i)] \psi_a^\alpha(\mathbf{x}_i). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Substituindo os operadores de Coulomb e de troca, equações (2.37) e (2.38), nesta equação é fácil identificar no primeiro, segundo e terceiro termo, respectivamente, as quantidades H_{aa}^{core} , \mathcal{J}_{ab} e \mathcal{K}_{ab} definidas em (2.29), (2.30) e (2.31). Desta forma, a Equação (2.40) pode

ser escrita como

$$\sum_{a=1}^N \epsilon_a = \sum_a^N H_{aa}^{\text{core}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\mathcal{J}_{ab} + \mathcal{K}_{ab}). \quad (2.41)$$

Assim, é fácil verificar a partir das equações (2.41) e (2.32) que a energia eletrônica total não corresponde somente a soma das energias de Hartree-Fock. Ela é dada por

$$E(\mathbf{R}) = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\mathcal{J}_{ab} + \mathcal{K}_{ab}), \quad (2.42)$$

sendo que o segundo termo surge devido a dupla contagem de energias que ocorre ao somar sobre todas as energias de cada estado ($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N$). Ao contabilizar a energia ϵ_1 é levado em conta a interação de Coulomb e de troca entre o elétron i no *spin* orbital $\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_i)$ e todos os elétrons em outros estados ocupados ($2, 3, \dots, N$), o mesmo ocorre quando é contabilizado a energia ϵ_2 do elétron j no *spin* orbital $\psi_2^\alpha(\mathbf{x}_j)$. Esta é a razão do fator de $1/2$ ser subtraído da energia de Hartree-Fock de forma a evitar dupla contagem e obter a energia eletrônica total correta [47].

A equação de Hartree-Fock, Equação (2.39), indica que ao invés do elétron i responder às posições instantâneas dos outros elétrons j no sistema molecular através dos termos da forma $1/|\mathbf{r}_{ij}|$, ele responde a uma localização média dos outros $N - 1$ elétrons através de integrais do tipo que aparecem em (2.39). Desta forma o método de Hartree-Fock ignora a *correlação eletrônica*, isto é, a tendência instantânea dos elétrons em evitar uns aos outros para minimizar repulsões eletrônicas [53]. Uma consequência disso é que a probabilidade de encontrar um elétron ao redor de um átomo é dada exclusivamente pela sua interatividade com o núcleo e com o campo médio formado pelos outros $N - 1$ elétrons. Isto leva a erros consideráveis no cálculo da energia eletrônica do sistema. Uma representação de duas configurações eletrônicas equivalentes pelo método Hartree-Fock é apresentado na Figura 2.4. Esta é a principal razão para imprecisões nos cálculos e leva a energias calculadas, $E_{\text{lim-HF}}$ (limite de Hartree-Fock), que são superiores aos valores exatos, E_{exata} . O limite de Hartree-Fock representa a melhor energia possível de ser obtida. Matematicamente, a energia de correlação E_{corr} é dada por [53]

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{lim-HF}}. \quad (2.43)$$

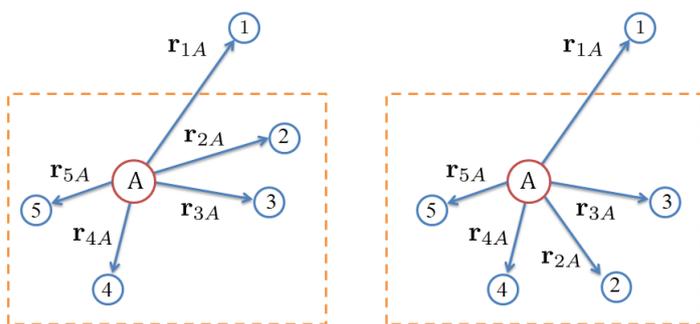


Figura 2.4 As duas configurações na figura possuem a mesma probabilidade de encontrar o elétron 1 e na região próxima do núcleo A . Devido a falta de correlação eletrônica do método Hartree-Fock esta probabilidade é calculada levando em conta somente a interação elétron-núcleo(s) e elétron e campo médio formado pelos outros elétrons (neste caso, elétrons de 2 a 5).

A Equação (2.39) deve ser resolvida para obter $\psi_a(\mathbf{x}_i)$, mas isso implica que é necessário conhecer todas as outras funções de onda ocupadas para, assim, configurar operadores $\hat{J}_\lambda(\mathbf{x}_i)$ e $\hat{K}_\lambda(\mathbf{x}_i)$ e, portanto, obter $\psi_a(\mathbf{x}_i)$. Uma forma de solucionar este problema é adivinhar a forma inicial de todas as funções de onda de um elétron e usá-las na definição dos operadores de Coulomb e de troca e resolver as equações de Hartree-Fock. Esse processo é então continuado usando as novas funções de onda até que cada ciclo de cálculo deixe as energias ϵ_a e as funções de onda $\psi_a(\mathbf{x}_i)$ inalteradas dentro de um critério escolhido. Este procedimento é usualmente denominado de *campo auto-consistente* (SCF) [53].

Para este trabalho o sistema de interesse possui um número par de elétrons e estado eletrônico de camada fechada, o que configura o denominado método *Hartree-Fock Restrito* (HFR) de camada fechada [47]. O termo *restrito* refere-se a situação na qual a cada orbital molecular estão associados dois elétrons, um com *spin* $\alpha(\omega_i)$ e outro com *spin* $\beta(\omega_i)$. Por camada fechada entende-se que todos os orbitais estão ocupados, conforme apresentado na Figura 2.5.

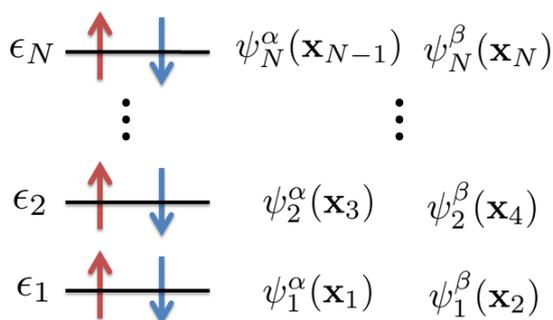


Figura 2.5 Representação da ocupação de *spins* em cada orbital e respectivos *spins* orbitais para um sistema de número N par de elétrons e camada fechada.

Para HFR uma equação análoga a Equação (2.34) pode ser obtida em termos dos orbitais espaciais moleculares espaciais $\psi_a(\mathbf{r}_i)$. Realizando uma integração na coordenada de *spin* $\alpha(\omega_i)$ e utilizando as relações de ortonormalidade, equações (2.20) e (2.21), na Equação (2.34) obtém-se

$$\hat{f}(\mathbf{r}_i)\psi_a(\mathbf{r}_i) = \epsilon_a\psi_a(\mathbf{r}_i), \quad (2.44)$$

em que $\hat{f}(\mathbf{r}_i)$ é o *operador de Fock espacial* dado por

$$\hat{f}(\mathbf{r}_i) = \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{b=1}^{N/2} [2\hat{J}_b(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_b(\mathbf{r}_i)]. \quad (2.45)$$

Por sua vez, o operador de coulomb da parte espacial $\hat{J}_b(\mathbf{r}_i)$ é dado por

$$\hat{J}_b(\mathbf{r}_i) = \int d\mathbf{r}_j \psi_b^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \psi_b(\mathbf{r}_j) \quad (2.46)$$

e o operador de troca da parte espacial $\hat{K}_b(\mathbf{r}_i)$ é

$$\hat{K}_b(\mathbf{r}_i) = \int d\mathbf{r}_j \psi_b^*(\mathbf{r}_j) \frac{P_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \psi_b(\mathbf{r}_j). \quad (2.47)$$

Na Equação (2.45) o somatório é até $N/2$, pois a soma agora é sobre cada orbital molecular (que possui 2 elétrons cada com a mesma energia) e não sobre cada cada *spin* orbital. De forma que uma equação geral de (2.44) é escrita como

$$\left\{ \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{b=1}^{N/2} [2\hat{J}_b(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_b(\mathbf{r}_i)] \right\} \psi_a(\mathbf{r}_i) = \epsilon_a \psi_a(\mathbf{r}_i). \quad (2.48)$$

Esta equação é a *equação de Hartree-Fock Restrita* para camadas fechadas [39]. A energia do HFR de camada de fechada é dada por

$$2 \sum_{a=1}^{N/2} \epsilon_a = 2 \sum_{a=1}^{N/2} H_{aa}^{\text{core}} + 2 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (2J_{ab} + K_{ab}), \quad (2.49)$$

e o fator multiplicativo de 2 é adicionado para contabilizar a energia de cada elétron, uma vez que cada orbital molecular é ocupado por 2 elétrons. Os termos J_{aa} e K_{ab} são quantidades análogas as (2.30) e (2.31), mas em termos da função de onda espacial.

A soma estendida sobre cada orbital molecular (ao invés de cada *spin* orbital) implica que o termo H_{aa}^{core} contribui 2 vezes, o termo J_{ab} contribui 4 vezes e o termo K_{ab} contribui 2 vezes para o caso HFR de camada fechada em relação a energia eletrônica total obtida anteriormente, Equação (2.32). Assim, a energia eletrônica total do HFR de camada fechada é igual a [47]

$$E(\mathbf{R}) = 2 \sum_{a=1}^{N/2} H_{aa}^{\text{core}} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (2J_{ab} + K_{ab}) \quad (2.50)$$

Em termos da energia do HFR de camada fechada, Equação (2.49), a energia eletrônica

total é dada por

$$E(\mathbf{R}) = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \epsilon_a - \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}). \quad (2.51)$$

Novamente, o segundo termo entre parênteses que é subtraído no lado direito desta equação surge para evitar a contagem dupla da energia de interação elétron-elétron [54]. O mesmo procedimento do método SCF também pode ser aplicado para o HFR de camada fechada.

Uma quantidade importante, que deve ser especificada no método SCF que é detalhado na próxima seção, é a *multiplicidade*. Esta quantidade, representada pela letra M , mede o número de maneiras que um elétron pode se orientar devido a atuação de um campo magnético externo no sistema molecular e é dada por

$$M = 2S + 1, \quad (2.52)$$

sendo que $S = N_e/2$ e N_e representa a quantidade de elétrons não emparelhados. Para um sistema de camada fechada não há nenhum elétron não emparelhado, logo $N_e = 0$, $S = 0$ e o sistema possui multiplicidade $M = 1$.

2.3 As equações de Hartree–Fock–Roothaan

As equações de Hartree-Fock por meio do método SCF fornecem uma boa metodologia para o estudo da estrutura eletrônica de um sistema molecular. Entretanto para sistemas grandes, tais como moléculas poliatômicas, o cálculo pode-se tornar demasiadamente exaustivo. Uma solução para este problema foi obtida por John C. Slater [55] e apresentada de maneira mais formal e independentemente por Clemens C. J. Roothaan [31] e George G. Hall [56]. A solução consiste em expandir a parte espacial dos *spins* orbitais moleculares $\psi_a(\mathbf{r}_i)$ em termos de um conjunto k de funções conhecidas $g_\nu(\mathbf{r}_i)$, denominadas de *funções de base*. Como consequência, o problema de resolver as equações integro-diferenciais acopladas é substituído pelo de resolver um problema algébrico matricial [47].

A ideia central é escrever os orbitais moleculares espaciais na forma [39]

$$\psi_a(\mathbf{r}_i) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_\nu(\mathbf{r}_i), \quad (2.53)$$

em que $C_{\nu a}$ são coeficientes a serem determinados. Substituindo o orbital molecular (2.53) na equação de Hartree-Fock (2.34)

$$\hat{f}(\mathbf{r}_i) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_\nu(\mathbf{r}_i) = \epsilon_a \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_\nu(\mathbf{r}_i). \quad (2.54)$$

Multiplicando a esquerda por $g_\mu^*(r_i)$ e integrando

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \int d\mathbf{r}_i g_\mu^*(\mathbf{r}_i) \hat{f}(\mathbf{r}_i) g_\nu(\mathbf{r}_i) = \epsilon_a \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \int d\mathbf{r}_i g_\mu^*(\mathbf{r}_i) g_\nu u(\mathbf{r}_i). \quad (2.55)$$

A integral do lado esquerdo e direito da equação (2.55) podem ser interpretadas como elementos de matrizes, a primeira definida a partir da denominada *matriz de Fock* \mathbf{F} e com elementos representados por $F_{\mu\nu}$ e a segunda definida a partir da denominada *matriz overlap* \mathbf{S} e com elementos representados por $S_{\mu\nu}$. Assim,

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} F_{\mu\nu} = \epsilon_a \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} S_{\mu\nu}. \quad (2.56)$$

Na forma matricial, temos que

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon. \quad (2.57)$$

Esta equação matricial é a denominada *equação de Hartree-Fock-Roothaan* [31]. Sendo explicitada na mesma a dependência da matriz de Fock com os coeficientes da expansão do conjunto de funções de base. De forma análoga ao operador de Fock, os elementos de matriz de Fock são definidos como [39]

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + G_{\mu\nu}, \quad (2.58)$$

em que o primeiro termo do lado direito é a integral de uma partícula, denominado assim pois depende de $h(\mathbf{r}_i)$, dado por

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int d\mathbf{r}_i g_\mu(\mathbf{r}_i) h(\mathbf{r}_i) g_\nu(\mathbf{r}_i) \quad (2.59)$$

e o segundo termo é a *integral de duas partículas*, denominado assim pois contabiliza os termos que envolvem interação elétron-elétron, dado por

$$\begin{aligned} G_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\int \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j g_\mu(\mathbf{r}_i) g_\sigma(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} g_\nu(\mathbf{r}_i) g_\lambda(\mathbf{r}_j) + \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j g_\mu(\mathbf{r}_i) g_\sigma(\mathbf{r}_j) \frac{\hat{P}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} g_\nu(\mathbf{r}_i) g_\lambda(\mathbf{r}_j) \right]. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Por sua vez, definindo a primeira e segunda integral de $G_{\mu\nu}$ como sendo a *integral de Coulomb* $J_{\mu\nu}$ e de *integral de troca* $K_{\mu\nu}$ têm-se que

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (2.61)$$

O termo $P_{\lambda\sigma}$ é denominado de *matriz densidade* e é dada por [39]

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^*. \quad (2.62)$$

Os elementos de matriz de $P_{\lambda\sigma}$ são interpretados como a densidade eletrônica total na região de sobreposição das funções de base $g_\lambda(\mathbf{r}_i)$ e $g_\sigma(\mathbf{r}_i)$. Com este formalismo, o método SCF é dividido nas seguintes etapas [47]:

- (1) Especificar o conjunto de coordenadas nucleares da molécula \mathbf{R} , números atômicos Z_A , multiplicidade, número de elétrons e conjunto de funções de base $g_\nu(\mathbf{r}_i)$.
- (2) Calcular as integrais $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$, $J_{\mu\nu}$ e $K_{\mu\nu}$.
- (3) Realizar um *chute* inicial para a matriz densidade \mathbf{P} .
- (4) Calcular a matriz de Fock $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{core}} + \mathbf{G}$.
- (5) Diagonalizar a equação de Hartree-Fock-Roothaan $\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon$ e obter os novos coeficientes \mathbf{C}' e as novas energias ϵ' .
- (6) Construir uma nova matriz densidade \mathbf{P}' a partir dos novos coeficientes \mathbf{C}' .
- (7) Determinar se a matriz densidade \mathbf{P}' permanece praticamente inalterada em relação a matriz densidade inicial dentro do critério de convergência estabelecido.
- (8) Se a nova matriz densidade \mathbf{P}' não satisfizer o critério de convergência, utilizar \mathbf{P}' como chute inicial, realizar os procedimentos de (4) a (7) até que o critério de convergência seja alcançado. Caso tenha sido alcançado, o SCF termina e as quantidades obtidas (\mathbf{C} , \mathbf{P} e \mathbf{F}) podem ser utilizadas para calcular a energia eletrônica total $E(\mathbf{R})$ e outras propriedades de interesse do sistema molecular.

2.4 Teoria da perturbação de Møller-Plesset

Muitos métodos podem ser empregados para resolver a incapacidade do método de Hartree-Fock de tratar corretamente o problema da correlação eletrônica, dentre eles o *Interação de Configuração* (CI) [57], *Coupled Cluster* (CC) [58], *Teoria do Funcional de Densidade* (DFT) [59,60] e a *Teoria da Perturbação de Møller-Plesset* (MP n) [61]. Neste trabalho, é utilizado este último, tanto pelos estudos prévios realizados com complexo H₂O₂-Ng que utilizaram este método [22], quanto pelo custo computacional. Além disso, este método descreve satisfatoriamente interações dominadas pela parte eletrostática e que apresentam forças de dispersão relevantes.

A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP n) foi publicada por volta de 1934 por Christian Møller and Milton S. Plesset [61], sendo que o n na sigla indica a ordem de correção da energia calculada por este método. É um método *ab initio*, o que significa que as integrais são resolvidas numericamente e sem informações experimentais. O ponto de partida é a auto-função (ou auto-estado) do operador de Fock, refinando o método de

Hartree-Fock por meio da adição de perturbações que acrescentam os efeitos de correlação eletrônica. Este método não é variacional, o que significa que a energia calculada pode ser menor que o valor exato da energia no estado fundamental.

A teoria de perturbação possui duas formulações: a teoria de perturbação dependente do tempo e a independente do tempo [39]. A primeira trata de sistemas nos quais os campos elétricos e magnéticos variam no tempo e a segunda sistemas nos quais esses campos não variam no tempo. No sistema de interesse deste trabalho, é utilizada a segunda formulação.

O método de perturbação consiste adicionar uma perturbação no sistema a partir do hamiltoniano eletrônico não perturbado \hat{H}_0 , de forma que o hamiltoniano eletrônico total \hat{H} é dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (2.63)$$

em que \hat{H}_1 representa o hamiltoniano da perturbação. O Hamiltoniano eletrônico total \hat{H} é definido na Equação (2.17) e é dado por

$$\hat{H} = \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|}. \quad (2.64)$$

Enquanto que o hamiltoniano eletrônico não perturbado \hat{H}_0 corresponde a soma dos operadores de Fock, de forma que

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N v^{HF}(\mathbf{r}_i). \quad (2.65)$$

Assim, o hamiltoniano da perturbação $\hat{H}_1 = \hat{H} - \hat{H}_0$ é dado por

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(\mathbf{r}_i). \quad (2.66)$$

A perturbação pode ser adicionada em diversas ordens, os termos de segunda ordem ou mais altas permitem levar em conta a correlação eletrônica que não é apresentada no método de Hartree-fock. Para simplificar o cálculo é utilizado nesta seção o formalismo de *braket*, no qual a função de onda Ψ é representada agora pelo auto-estado $|\Psi\rangle$. Para especificar a ordem da correção da energia é conveniente adicionar um parâmetro de ordenamento λ que posteriormente pode ser definido como sendo a unidade, de forma que a equação de Schrödinger eletrônica para o estado perturbado $|\Psi_n\rangle$ é dada por [47]

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle, \quad (2.67)$$

em que o subscrito $n \in \mathbb{N}$ é adicionado para indicar os diferentes estados discretos do sistema. O pressuposto [47] é que as auto-funções $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ do hamiltoniano não-perturbado

\hat{H}_0 são conhecidas, assim como seus auto-valores $E_n^{(0)}$, de forma que

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.68)$$

Das relações de ortonormalidade [39], tem-se que

$$\langle \Psi_n^{(i)} | \Psi_m^{(i)} \rangle = \delta_{nm}. \quad (2.69)$$

Expandindo o estado perturbado $|\Psi_n\rangle$ e a energia E_n em uma *série de Taylor* com diferentes potências de λ a equação (2.67) se torna

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left(\sum_{i=0} \lambda^i |\Psi_n^{(i)}\rangle \right) = \left(\sum_{i=0} \lambda^i E_n^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0} \lambda^i |\Psi_n^{(i)}\rangle \right), \quad (2.70)$$

em que o termo $E_n^{(i)}$ é a *correção i -ésima da energia*. O objetivo é escrever as energias de ordem mais altas em termos da energia de ordem zero e os elementos de matriz da perturbação \hat{H}_1 em termos da função de onda não perturbada [47]. A equação (2.70) pode ser reescrita como

$$\hat{H}_0 \sum_{i=0} \lambda^i |\Psi_n^{(i)}\rangle + \hat{H}_1 \sum_{i=0} \lambda^{i+1} |\Psi_n^{(i)}\rangle = \left(\sum_{i=0} \lambda^i E_n^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0} \lambda^i |\Psi_n^{(i)}\rangle \right). \quad (2.71)$$

Reagrupando os termos na equação (2.71) e igualando aqueles que possuem a mesma potência em λ para os três primeiros termos, de forma que para $i = 0$ tem-se que

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.72)$$

para $i = 1$

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.73)$$

e para $i = 2$

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 |\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.74)$$

Multiplicando (2.72), (2.73) e (2.74) por $\langle \Psi_n^{(0)} |$ pela esquerda e usando a relação de ortonormalidade (2.69) obtém-se

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.75)$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.76)$$

e

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(1)} \rangle. \quad (2.77)$$

O objetivo é obter a correção na energia de segunda ordem, para isso é necessário obter a função de onda de primeira ordem $|\Psi_n^{(1)}\rangle$. Expandindo $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ em termos das auto-funções $|\Psi_j^{(0)}\rangle$ do hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 obtém-se que

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_j c_j |\Psi_j^{(0)}\rangle. \quad (2.78)$$

Multiplicando esta equação a esquerda por $\langle\Psi_m^{(0)}|$ obtém-se

$$\langle\Psi_m^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_j c_j \langle\Psi_m^{(0)}|\Psi_j^{(0)}\rangle = \sum_j c_j \delta_{mj} = c_m. \quad (2.79)$$

Substituindo este resultado em (2.78), observando que a soma é em j e não m (logo $c_j = \langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle$), tem-se que

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq n} |\Psi_j^{(0)}\rangle \langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle. \quad (2.80)$$

O termo $j = n$ é excluído da soma pois $\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = 0$. Substituindo o resultado obtido em (2.80) na Equação (2.77) obtém-se

$$E_n^{(2)} = \sum_{j \neq n} \langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}_1|\Psi_j^{(0)}\rangle \langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle. \quad (2.81)$$

O próximo passo é obter o termo $\langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle$ em termos de estados não perturbados e energias de ordem zero. A partir da equação (2.73), rearranjando os termos, obtém-se que

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\Psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}_1)|\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.82)$$

Multiplicando esta equação a esquerda por $\langle\Psi_j^{(0)}|$ têm-se que

$$\langle\Psi_j^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)}\langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle - \langle\Psi_j^{(0)}|\hat{H}_1|\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.83)$$

sendo $\langle\Psi_j^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_n^{(1)}\rangle = E_j^{(0)}\langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle$ e utilizando a relação de ortonormalidade da função de onda, Equação (2.69), têm-se que

$$(E_j^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = -\langle\Psi_j^{(0)}|\hat{H}_1|\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.84)$$

De forma que

$$\langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\Psi_j^{(0)}|\hat{H}_1|\Psi_n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})}. \quad (2.85)$$

Substituindo este resultado na Equação (2.81) obtém-se finalmente a correção de segunda

ordem da energia como sendo

$$E_n^{(2)} = \sum_{j \neq n} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_j^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} = \sum_{j \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})}. \quad (2.86)$$

A correção da energia de primeira ordem para o estado fundamental $E_0^{(1)}$, juntamente com a energia de ordem zero no estado fundamental $E_0^{(0)}$ corresponde a energia eletrônica total obtida pelo método de Hartree-Fock [47], isto é,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}). \quad (2.87)$$

Somando a energia de Hartree-Fock com a correção de energia de segunda ordem para o estado fundamental ($n = 0$) tem-se a denominada *energia de Møller-Plesset de segunda ordem*, $E_{\text{MP2}}(\mathbf{R}) = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}$. De acordo com a Equação (2.86) esta energia é dada por

$$E_{\text{MP2}}(\mathbf{R}) = (E_0^{(0)} + E_0^{(1)}) + \sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_j^{(0)})}. \quad (2.88)$$

Por padrão vários pacotes computacionais de cálculo de estrutura eletrônica consideram o método MP2 de centro-congelado (do inglês *frozen-core*), no qual os orbitais mais internos são excluídos do cálculo de correlação eletrônica e apenas os elétrons de valência são correlacionados. O nível de cálculo utilizado neste trabalho e especificado como chave no programa de cálculo de estrutura eletrônica foi o MP2(full) [62], no qual a correlação eletrônica é incluída para todos os elétrons.

2.5 Conjunto de funções de base

Inicialmente, as funções de base utilizadas eram as denominadas funções de base tipo Slater (STO - do inglês *Slater Type Orbital*) dadas, em coordenadas cartesianas (x, y, z) , por

$$s(\mathbf{r}_{iA}) = N x^l y^m z^n e^{-\xi |\mathbf{r}_{iA}|}, \quad (2.89)$$

em que N é uma constante de normalização, $l, m, n \in \mathbb{Z}$ são constantes que determinam o tipo de orbital, ξ é uma constante associada a carga efetiva nuclear e r_{iA} representa distância do elétron i ao núcleo A onde a função é centrada. Entretanto tais funções são demasiadamente trabalhosas para serem integradas [39]. Desta forma, uma aproximação realizada foi propor a utilização de funções de base tipo gaussiana (GTO - do inglês *Gaussian Type Orbital*). Este tipo de função possui a vantagem de ser mais fácil de ser integrada e, além disso, o produto de duas ou mais funções gaussianas é uma nova função

gaussiana. Assim, pode-se realizar o processo de combinar várias funções gaussianas de tal forma que as mesmas sejam aproximadamente iguais a funções do tipo Slater [39]. Computacionalmente isto é vantajoso pois desta forma somente as gaussianas contraídas serão de fato calculadas, o que reduz a quantidade dos coeficientes $C_{\nu a}$ apresentados em (2.53) a serem otimizados e, conseqüentemente, reduz significativamente o custo de cálculo computacional. Uma função do tipo gaussiana em geral é, em coordenadas cartesianas (x, y, z) , da forma [53]

$$g(\mathbf{r}_{iA}) = Nx^l y^m z^n e^{-\alpha|\mathbf{r}_{iA}|^2}, \quad (2.90)$$

em que N é uma constante de normalização, $l, m, n \in \mathbb{Z}$ são constantes que determinam o tipo de orbital, α é um parâmetro real de ajuste e r_{iA} representa distância do elétron i ao núcleo A onde a função é centrada. Os números inteiros são tais que $l + m + n = 0, 1, 2, 3$, sendo igual a 0 para orbitais do tipo s , 1 para tipo p , 2 para tipo d e 3 para tipo f . Uma representação de contrações de funções gaussianas é apresentada na Figura 2.6.

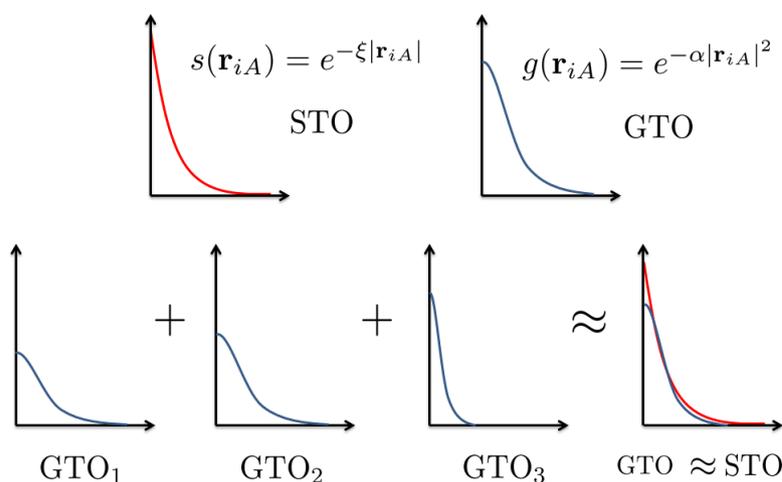


Figura 2.6 Acima: Representação de uma função 1s do tipo Slater (STO) e uma função 1s do tipo gaussiana (GTO). Abaixo: representação de contrações de 3 funções 1s do tipo gaussianas (GTO) que são aproximadamente equivalentes a uma função 1s do tipo Slater (STO).

Usualmente representa-se as contrações de conjuntos de funções de base como: (conjunto de funções de base primitivas) \rightarrow [conjunto de funções de base contraídas], por exemplo, $(9s, 4p) \rightarrow [3s, 2p]$ representa a contração de 9 para 3 funções gaussianas tipo s e 4 para 2 funções gaussianas tipo p .

Há vários conjuntos funções de base que podem ser empregados, cada um sendo utilizado de acordo com o sistema molecular estudado e as propriedades de interesse em ser obtidas. Uma melhor escolha do conjunto de funções de base resulta em uma qualidade melhor dos cálculos pelo método utilizado.

A determinação de qual conjunto de função de base utilizar em geral são avaliadas em relação a três critérios: se fornecem resultados cujas propriedades físico-químicas sejam compatíveis com os resultados experimentais, se a quantidade de funções de base corresponde a uma série completa e se a determinação das integrais necessárias para o cálculo da propriedade desejada é obtida com custo computacional relativamente baixo [63]. A abordagem cujo custo computacional é mais econômico é aquela na qual utiliza-se uma

base mínima, que consiste em uma única função de base para representar cada um dos orbitais atômicos ocupados [64]. Um cálculo mais aprimorado visando melhor concordância com os dados experimentais é realizado aumentando o número de funções de base. Neste caso, pode-se utilizar *bases estendidas*, que duplicam, triplicam, quadruplicam,... a quantidade de funções de base utilizadas para os orbitais atômicos ocupados.

Em um sistema molecular cada átomo adjacente ao outro polariza ou distorce seu orbital atômico e vice versa [64]. Funções adicionais, aos conjuntos de base, denominadas de *funções de polarização* corrigem o cálculo levando em conta estas polarizações ou distorções. As funções de polarização descrevem orbitais atômicos por meio de momentos angulares superiores aos de valência [64]. Por exemplo, para um átomo que requer apenas funções tipo *s*, tal como o átomo de hidrogênio, pode-se adicionar funções tipo *p*, *d*, *f*, entre outras. Isso permite calcular com maior acurácia propriedades moleculares tais como energia de dissociação e momento de dipolo [64].

Para este trabalho, foi escolhido um conjunto de funções de base denominado de *base de Dunning*, desenvolvida por Thom H. Dunning Jr. e colaboradores [65–68]. Estas bases são representadas pela notação cc-pVnZ, em que cc significa *correlação consistente* e pVnZ significa *polarização de valência n zeta* (com n especificando a ordem de valência da polarização, podendo ser D de dupla, T de tripla, Q de quádrupla, 5 de quádrupla, 6 de sêxtupla...). Um conjunto de funções de base pVDZ significa que o dobro de funções de base são utilizadas, pVTZ o triplo de funções de base são utilizadas, e assim por diante [64]. Uma vantagem e um diferencial desse conjunto de base é que ocorre um aumento sistemático nas funções de polarização com o aumento da ordem de valência de polarização *n*, o que implica no aumento da convergência da energia de correlação.

Os conjuntos de base de Dunning permitem também o acréscimo de *funções de base difusas* [64], que servem ao propósito de tratar de sistemas moleculares aniônicos, estados excitados, átomos metálicos e também para melhorar a acurácia na obtenção de propriedades de sistemas nos quais as interações necessitam de um alcance maior da função de onda. Estas funções são caracterizadas por apresentarem um menor valor de α em (2.90), o que implica no maior alcance da função de base tipo gaussiana [64]. A adição de funções de base difusas é indicada pela notação aug- (do inglês *augmented*, que significa aumentada) simbolizando a adição de uma função difusa para cada momento angular (*s*, *p*, *d*, *f*, ...) que o átomo possui [64].

Os sistemas de interesse neste trabalho possuem átomos de hidrogênio H, oxigênio O, hélio He, neônio Ne, argônio Ar, criptônio Kr, xenônio Xe e radônio Rn. As contrações dos conjuntos de base utilizadas são apresentados na Tabela 2.1. Para os cálculos realizados neste trabalho, utilizou-se os conjuntos de função de base aug-cc-pVTZ para a molécula H₂O₂ e complexos H₂O₂-Ng (com Ng=He, Ne, Ar, Kr). Para os complexos H₂O₂-Xe e H₂O₂-Rn, utilizou-se o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ-PP, desenvolvido por Peterson e colaboradores [69], no qual as letras PP (do inglês *pseudopotential*) indicam

que o método pseudo-potencial foi utilizado. Neste método o potencial de Coulomb elétron-núcleo associado aos elétrons de valência é substituído por um potencial mais fraco, o pseudo-potencial, e os elétrons mais internos do átomo são considerados *congelados*. Estes elétrons são considerados como uma parte efetiva do núcleo, denominado de *íon de caroço* (núcleo + elétrons centrais). O pseudo-potencial contempla a interação dos elétrons de valência entre si e a interação dos mesmos com o íon de caroço. Esta aproximação torna praticável o cálculo de estrutura eletrônica em sistemas com número muito grande de elétrons, no qual o movimento dos elétrons centrais são complicados de serem descritos.

	Primitivas		Contraídas
H, O e He	(6s,3p,2d)	→	[4s,3p,2d]
Ne e Ar	(11s,6p,3d,2f)	→	[5s,4p,3d,2f]
Kr	(21s,14p,10d,2f)	→	[7s,6p,4d,2f]
Xe e Rn	(13s,12p,10d,2f)	→	[6s,5p,4d,2f]

Tabela 2.1 Contrações dos conjuntos de funções de base aug-cc-pVTZ (para o hidrogênio H, oxigênio O, hélio He, neônio Ne, argônio Ar e criptônio Kr) e aug-cc-pVTZ-PP (para o xenônio Xe e radônio Rn).

2.6 Correção BSSE no complexo H_2O_2-Ng

Uma importante propriedade para o estudo do complexo H_2O_2-Ng é a energia que determina o conformação estacionária do sistema. Esta energia é obtida utilizando a denominada *aproximação da super-molécula* [70], no qual a energia de interação do complexo H_2O_2-Ng , representada por $\Delta E_{H_2O_2-Ng}$, é obtida calculando a diferença entre a energia total do complexo H_2O_2-Ng e a soma das energias das espécies químicas livres, isto é, de cada monômero H_2O_2 e do Ng. Assim, a energia de interação é dada por

$$\Delta E_{H_2O_2-Ng} = E_{H_2O_2-Ng}(H_2O_2-Ng) - [E_{H_2O_2}(H_2O_2) + E_{Ng}(Ng)], \quad (2.91)$$

em que a notação entre parênteses indica o conjunto de funções de base do complexo ou monômero. Entretanto, esta energia somente pode ser considerada consistente quando o conjunto de funções de base utilizados for extenso suficientemente de maneira a assegurar que o orbital molecular de cada um dos monômeros seja descrito de forma equivalente. O erro que surge quando um conjunto de base incompleto é utilizado, sendo conhecido como *erro de sobreposição dos conjuntos de base BSSE* (do inglês *Basis Set Superposition Error*). Quanto mais próxima espacialmente uma espécie química se encontrar de outra, mais suas funções de base são compartilhadas e isso colabora para suprir a diferença de fase do conjunto de funções base de cada monômero. Entretanto, quando maior for a separação espacial dos monômeros menor é o compartilhamento [71]. A menor quantidade

de funções de base disponíveis para cada monômero, quando estão separadas, faz com que suas energias sejam superestimadas e a energia obtida pode em muitas vezes ser o dobro da energia correta.

O sistema de interesse neste trabalho é o complexo H_2O_2-Ng , como os Ng são pouco reativos suas interações são governadas por forças fracas de longo alcance, também denominadas de *forças de Van Der Waals*. Isto implica que o H_2O_2 e os Ng formam um complexo com razoável distância de separação, de tal forma que o erro BSSE deve ser relevante. Uma forma de contornar o BSSE é através de um procedimento denominado de *counterpoise* [72], que consiste em substituir os conjuntos de funções de base de cada monômero pelo conjunto de funções de base do complexo.

Nesta abordagem, ao ser efetuado o cálculo da energia do monômero H_2O_2 , o átomo Ng passa a ser definido como uma espécie de átomo *fantasma*, posicionado na mesma configuração do complexo, mas como se não tivesse elétrons e núcleo. Assim, a energia do H_2O_2 passa a ser dada por $E_{H_2O_2}(H_2O_2-Ng)$, na qual o conjunto de funções de base agora é o do complexo H_2O_2-Ng . Analogamente, ocorre o mesmo para a energia do Ng que é dada por $E_{Ng}(H_2O_2-Ng)$. De forma que a energia corrigida de *counterpoise*, $\Delta E_{H_2O_2-Ng}^{cp}$, é dada por [73]

$$\Delta E_{H_2O_2-Ng}^{cp} = E_{H_2O_2-Ng}(H_2O_2-Ng) - [E_{Ng}(H_2O_2-Ng) + E_{H_2O_2}(H_2O_2-Ng)]. \quad (2.92)$$

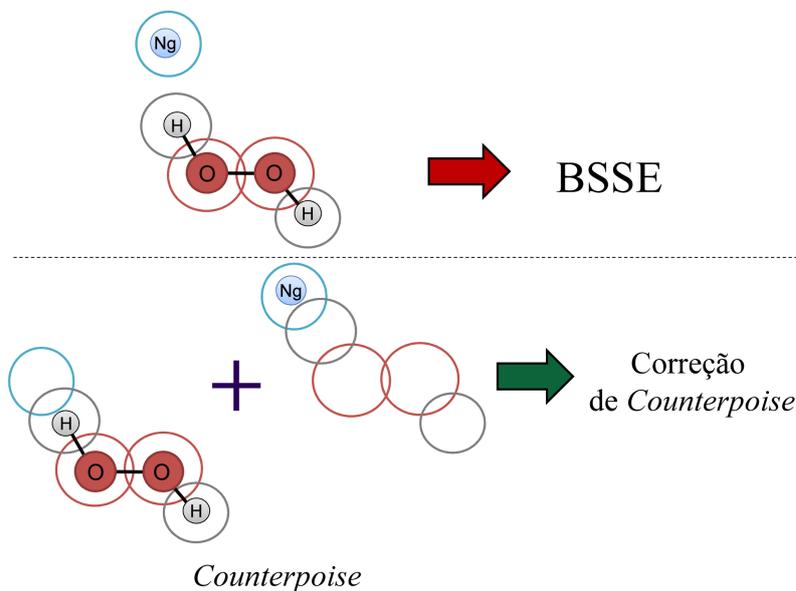


Figura 2.7 Procedimento de correção *counterpoise* para o erro de sobreposição dos conjuntos de base (BSSE). Neste procedimento o átomo ou molécula de cada monômero comporta-se como um átomo ou molécula *fantasma* e contribui somente com seu respectivo conjunto de função de base. Desta forma, cada monômero é caracterizado pelo conjunto de função de base do complexo.

O erro BSSE na energia é mensurado pela diferença entre a energia de interação sem correção e a energia de interação corrigida [73], isto é,

$$BSSE = \Delta E_{H_2O_2-Ng} - \Delta E_{H_2O_2-Ng}^{cp}. \quad (2.93)$$

Descrição da Molécula H_2O_2 e Complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$

Neste trabalho, objetiva-se realizar investigações da molécula peróxido de hidrogênio H_2O_2 e complexos de H_2O_2 com gases nobres Ng (do inglês *noble gases*), nos quais Ng pode ser o hélio He, neônio Ne, argônio Ar, criptônio Kr, xenônio Xe ou radônio Rn. Em um primeiro momento, apresentamos qualitativamente a molécula de H_2O_2 e os Ng. Posteriormente caracterizamos quantitativamente o H_2O_2 na ausência e na presença do Ng.

3.1 O peróxido de hidrogênio H_2O_2

A substância peróxido de hidrogênio foi descoberta por Louis Jacques Thénard em 1818 [6]. Em condições normais, é um líquido incolor e transparente. Sua molécula é formada por dois átomos de oxigênios ligados entre si e cada um deles ligado a um átomo de hidrogênio, conforme apresentado na Figura 3.1. Esta molécula pode ser encontrada naturalmente no estado gasoso em pequenas frações no ar. Ela é bastante instável e uma pequena perturbação é suficiente para desencadear sua decomposição em água H_2O e gás oxigênio O_2 , ocorrendo liberação de calor no processo [14]. Esta reação configura o seu caráter antisséptico, pois a liberação de oxigênio é responsável pela eliminação de organismos tais como bactérias e fungos [9]. O H_2O_2 também possui propriedades oxidantes devido a esta liberação de oxigênio, embora não seja uma substância inflamável.

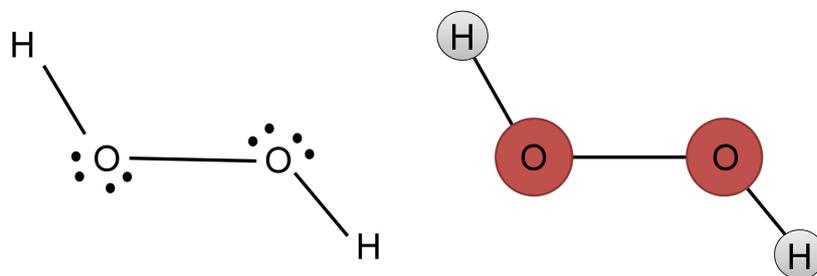


Figura 3.1 Representação da molécula peróxido de hidrogênio H_2O_2 . Do lado esquerdo: estrutura de Lewis. Do lado direito: geometria molecular.

O peróxido de hidrogênio possui um ponto de ebulição de aproximadamente $152\text{ }^\circ\text{C}$ em condições normais de temperatura e pressão [74]. Ela é encontrada normalmente em baixas concentrações, cerca de 3% à 9%, em variados produtos de uso domésticos para fins

medicinais [74]. Enquanto que na medicina, odontologia, indústria e química de materiais ela é utilizada em frações bem maiores [14].

Quimicamente, a molécula H_2O_2 é conhecida pela notável característica de ser a menor molécula que apresenta quiralidade. Estudos recentes [18] sugerem que esta molécula pode ter desempenhado um papel fundamental na origem da vida como conhecemos. Certas moléculas essenciais para a formação e manutenção da vida como os nucleotídeos que compõem os ácidos nucleicos poliméricos do DNA (ácido desoxirribonucleico) e RNA (ácido ribonucleico) a priori existiriam como pares de enantiômeros conhecidos como de mão-direita D e de mão-esquerda L, expressando o seu caráter quiral. Entretanto, extensas investigações mostraram que existem somente nucleotídeos do tipo D em organismos vivos e que os do tipo L podem não serem ativos [18]. Esta característica é usualmente referida como *homo-quiralidade* [18]. Surge a questão se em algum momento no surgimento de organismos vivos existiu um mecanismo de escolhas de nucleotídeos D ao invés e L e é aí que o H_2O_2 pode ter desempenhado um papel fundamental. O H_2O_2 é uma molécula que remota de tempos desde o princípio do planeta Terra e é conhecido que esta molécula existe mesmo no espaço. Os estudos citados partem do pressuposto que para sintetizar, separar ou amplificar uma molécula quiral é necessário outro agente quiral. Peróxidos, moléculas do tipo ROOR, em que R é um grupo funcional, foram utilizados em laboratório na mediação de produção de moléculas homo-quirais. Desta forma o H_2O_2 poderia ter efeitos semelhantes e ser um bom candidato na investigação do mecanismo de escolha de nucleotídeos D ao contrário do L. Excessos locais de um ou de outro enantiômero do H_2O_2 poderia ter interagido com os nucleotídeos L e desestabilizado estes a ponto de mudar suas características químicas e, conseqüentemente, tornando-os obsoletos. De forma que permaneceram somente nucleotídeos D [18].

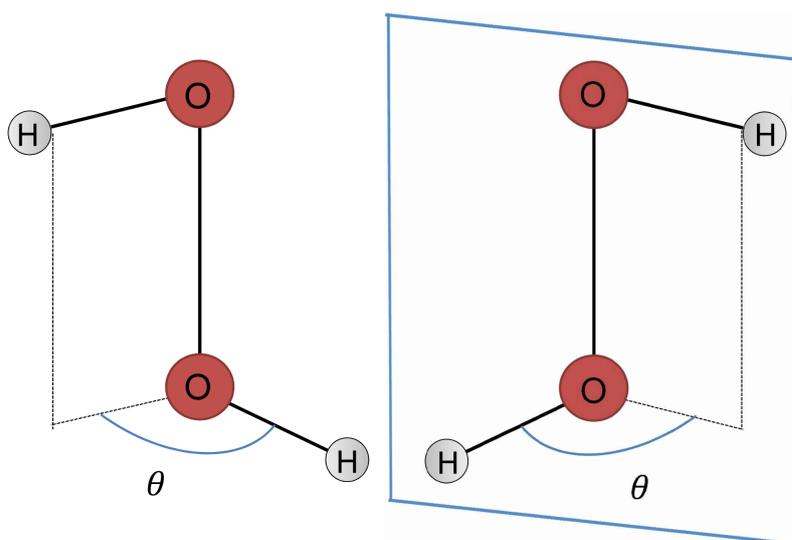


Figura 3.2 Representação da quiralidade da molécula peróxido de hidrogênio H_2O_2 .

3.2 Os gases nobres Ng

O nome gás nobre deriva do substantivo de origem alemã *Edelgas* que é utilizado para indicar um nível de reatividade química muito baixa. Em condições normais de temperatura e pressão estes gases são inodoros, incolores, monoatômicos de baixa reatividade química [75]. Atualmente, há seis gases nobres precisamente classificados: o hélio He, neônio Ne, argônio Ar, criptônio Kr, xenônio Xe e o radônio Rn. Estes elementos ocupam o grupo 18 na Tabela Periódica e formam um grupo de elementos químicos que possuem propriedades semelhantes.

A baixa reatividade dos Ng ocorre devido ao fato de todos eles possuírem a camada de valência completa, que normalmente é a camada que participa efetivamente das ligações químicas [75]. Desta forma, os Ng só reagem quando estão sob condições demasiadamente extremas [76]. Esta característica de não-reatividade os torna bastante úteis em aplicações nas quais reações químicas não são desejadas.

O He é obtido a partir de campos de gás natural onde sua concentração é ligeiramente alta, o processo é realizado utilizando técnicas de separação de gases em baixas temperaturas [75]. O Ne, Ar, Kr e Xe podem ser obtidos mediante processo de separação de ar líquido via métodos de liquefação de gases e destilação fracionada [75, 77]. Já o Rn é obtido, normalmente, a partir do isolamento deste no processo de decaimento radiativo de compostos dissolvidos de urânio e tório [75]. São diversas as aplicações dos Ng, como exemplos pode-se citar seu uso na criação de dispositivos de iluminação, em processos de soldagem e também em exploração espacial [24, 75]. O He por exemplo se mostrou como uma alternativa segura para ser utilizado em balões, substituindo o gás de hidrogênio que é bastante inflamável [75].

A força interatômica dos Ng é muito fraca e, como consequência disso, o ponto de fusão e de ebulição dos mesmos são muito baixos [78, 79]. O Rn não possui isótopos estáveis; o tempo de meia-vida deles é muito o curto, aproximadamente 3.8 dias, decaindo no processo em elementos mais leves tais como o hélio e polônio. Este último, por sua vez, decai até chegar ao elemento chumbo [80]. Quanto mais pesado o Ng, maior é o seu raio atômico e isto está relacionado com algumas importantes características. Por exemplo, o aumento do raio atômico implica na diminuição do potencial atômico, pois os elétrons da camada de valência encontram-se mais afastados do núcleo e conseqüentemente ligados por uma interação mais fraca [75]. A estabilidade e baixa reatividade química está vinculada ao fato de os Ng possuírem os maiores potenciais de ionização em relação ao seu respectivo período na tabela periódica [81]. A afinidade eletrônica deles é negativa, pois eles não aceitam receber elétrons para obter uma forma estável e formar ânions [81].

Macroscopicamente as propriedades físicas dos Ng são governadas pelas denominadas *forças de Van der Waals*, forças características de longo alcance e de baixa intensidade

[78, 79]. A força de atração é aumentada proporcionalmente ao tamanho do átomo como resultado do aumento da polarizabilidade molecular e a diminuição do potencial de ionização. Em decorrência disto, há uma tendência vigente de que a medida que o raio atômico dos gases nobres aumentam, as forças interatômicas aumentam também. Seguindo do aumento de outras propriedades, tais como do ponto de fusão, vaporização, densidade e solubilidade [81].

3.3 Caracterização do H_2O_2 e complexos H_2O_2-Ng

O sistema de interesse está representado na Figura 3.3. O H_2O_2 é uma molécula não planar com simetria C_2 (torcida) [82]. Os átomos de oxigênio são fixos a uma distância de aproximadamente $D_{OO} = 1.45 \text{ \AA}$, o comprimento da ligação entre cada oxigênio e hidrogênio é de aproximadamente $D_{OH} = 0.966 \text{ \AA}$ e o ângulo $H\hat{O}O$ é fixo e é igual a $\chi = 100.8^\circ$ [22].

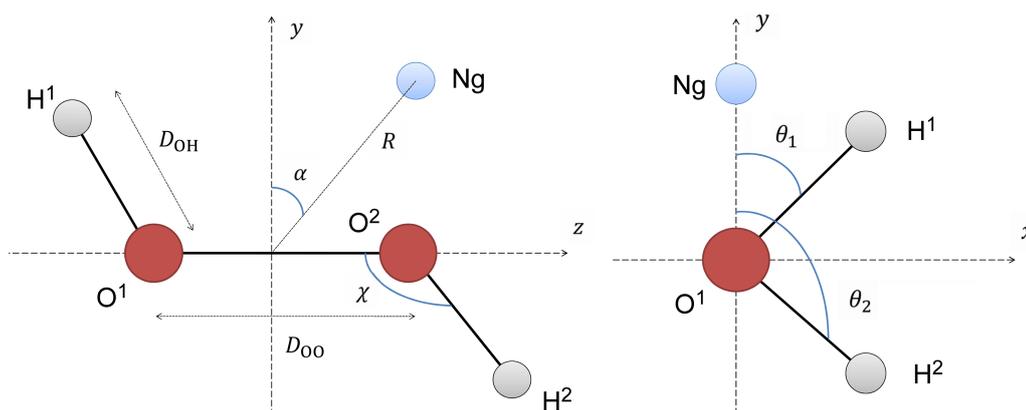


Figura 3.3 Na esquerda: Definições do sistema de coordenadas usado para representar a SEP do H_2O_2-Ng . Os parâmetros D_{OH} , D_{OO} e χ definem a geometria fixa do molécula H_2O_2 . Os valores R e α definem a posição do átomo Ng em relação ao meio da ligação OO . Na direita: visão axial do complexo de H_2O_2-Ng . Onde são definidos os ângulos θ , θ_1 e θ_2 que representam as posições absolutas e relativas das duas ligações OH .

O objetivo neste trabalho é estudar qual é a taxa com que a quiralidade da molécula H_2O_2 é alterada na ausência e na presença de um Ng . Verificando se o mesmo pode agir positivamente na taxa de mudança da quiralidade, agindo como uma espécie de catalisador, ou negativamente, neste caso agindo como um conservador da quiralidade.

Para atingir os objetivos propostos nos baseamos no trabalho de Roncaratti e colaboradores [22], no qual os autores apresentam as *superfícies de energia potencial* (SEP) obtidas para a molécula H_2O_2 e para os complexos H_2O_2-Ng ($Ng=He, Ne, Ar, Kr$ e Xe). O ângulo α e a distância R caracterizam a posição relativa do gás nobre Ng ao centro da ligação OO . No trabalho citado, os autores, por meio de um *script-bash*, geraram diversas geometrias da molécula e do complexo em questão. As geometrias foram geradas,

primeiramente, modificando a conformação torsional $\theta = \theta_2 - \theta_1$ da molécula H_2O_2 de 0° a 360° com $R = 30 \text{ \AA}$, isto é, na ausência do gás nobre. Isso foi feito variando θ_1 de -180° à 180° e θ_2 de 0° à 360° com passo de 1° .

Com as geometrias obtidas, utilizaram o pacote computacional de cálculo de estruturas eletrônicas *Gaussian 09* [33] com nível de cálculo MP2(full) e conjunto de base aug-cc-pVTZ (para o H_2O_2 e complexos com He, Ne, Ar e Kr) e aug-cc-pVTZ-PP (para os complexos com Xe e Rn) para calcular as energias de cada uma das configurações. Em seguida, essas energias foram ajustadas para uma forma analítica como descrita na referência [22].

Estudos topológicos realizados sobre esta SEP ajustada mostraram que o H_2O_2 e complexos H_2O_2 -Ng possuem duas configurações de mínimo globais, denominadas de *cis* (denotada por θ_-) e *trans* (denotada por θ_+), separadas por duas barreiras potenciais, denominadas de barreira-*cis* e barreira-*trans*. Uma forma mais fácil de visualizar isso é por meio da construção de uma *curva de energia potencial* (CEP), que obtido realizando um corte na SEP ao longo de uma única coordenada do sistema, neste caso θ . A barreira *cis* ocorre quando a torção é de $\theta = 0^\circ$ e a *trans* quando $\theta = 180^\circ$.

Posteriormente, analisando a SEP, verificaram que, no equilíbrio, o ângulo no qual o Ng deve encontrar-se em relação ao centro da ligação OO é de $\alpha_{eq} = 0$, isto é, o mais provável é que o Ng seja encontrado no centro do plano de simetria da molécula H_2O_2 . Posteriormente foi realizada uma varredura em R , θ_1 e θ_2 com o objetivo de obter a geometria de equilíbrio de cada complexo H_2O_2 -Ng e, de forma análoga ao que foi feito anteriormente, calcular as energias de cada configuração e obter uma SEP para o complexo. Os estudos mostraram que a medida que o valor de R diminui, a interação se torna mais forte e a SEP pode inclusive ser modificada. Os valores das distâncias de equilíbrio R_{eq} obtidos, em θ_- e θ_+ , são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Distâncias de equilíbrio R_{eq} do Ng em relação ao centro da ligação OO do H_2O_2 nas configurações de *cis* θ_- e *trans* θ_+ , com $\alpha_{eq} = 0$.

Molécula	$R_{eq}(\text{\AA})$
H_2O_2 -He	3.44
H_2O_2 -Ne	3.46
H_2O_2 -Ar	3.82
H_2O_2 -Kr	3.90
H_2O_2 -Xe	4.15

Resultados e Discussões

Neste capítulo exibimos e discutimos inicialmente os resultados dos cálculos das geometrias, frequências vibracionais e energias para os sistemas H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Sendo estas as propriedades principais necessárias para o cálculo da taxa de transições quirais destas moléculas. Posteriormente, são apresentados e analisados os resultados para os cálculos destas taxas.

4.1 Cálculo das geometrias, frequências vibracionais e energias

Como já mencionado e de acordo com a equação 2.60 descrita na seção 2.4, para determinar a taxa de transição das quiralidades dos sistemas H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ é necessário determinar as geometrias, frequências e energias destas moléculas nas regiões das barreiras-*cis* e *trans* e dos poços-*cis* e *trans* como mostrados nas figuras 4.1 e 4.2. Tais figuras representam as curvas de energia potencial da molécula H_2O_2 (Figura 4.1) e do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (Figura 4.2) e as mesmas foram construídas a partir de cortes da SEP destes sistemas ao longo da coordenada de torção $\theta = \theta_2 - \theta_1$. Mais precisamente, estas curvas de energia potencial foram obtidas fazendo uma varredura minuciosa da SEP do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ disponível na literatura [22]. A primeira e a segunda barreiras da Figura 4.1 são denominadas barreira-*cis* (de altura 5.8950 kcal/mol) e barreira-*trans* (de altura 1.1492 kcal/mol), respectivamente, enquanto o primeiro e o segundo poço referem-se às configurações *trans* e *cis* da molécula H_2O_2 , respectivamente. Para efeito de comparação uma energia de 1 kcal/mol corresponde a uma temperatura de 500 K.

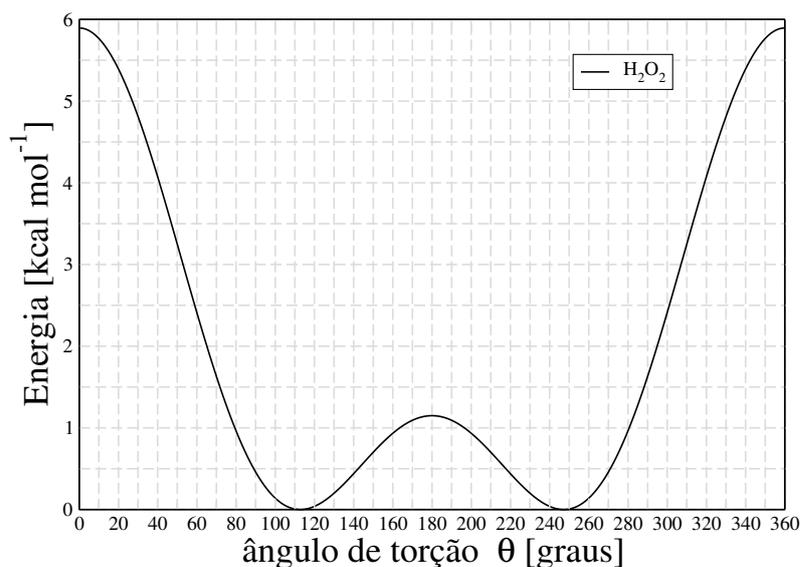


Figura 4.1 Curva de energia potencial (CEP) da molécula H_2O_2 construída a partir do corte da superfície de energia potencial (SEP) ao longo da coordenada de torção $\theta = \theta_2 - \theta_1$. Há duas configurações quirais, localizadas nos denominados poço-*cis* e um poço-*trans*. Estes estão separados por duas barreiras: a primeira denominada de barreira-*cis*, possui uma energia de 5.8950 kcal/mol, e a segunda denominada de barreira-*trans*, possui uma energia de 1.1492 kcal/mol.

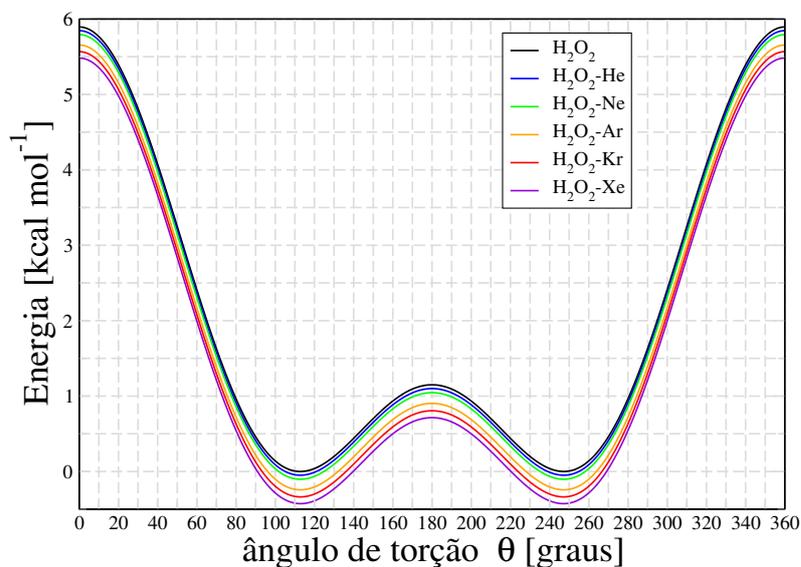


Figura 4.2 Curva de energia potencial (CEP) da molécula H_2O_2 e do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (He, Ne, Ar, Kr e Xe) construída a partir do corte da superfície de energia potencial (SEP) ao longo da coordenada de torção $\theta = \theta_2 - \theta_1$.

Os valores obtidos para os ângulos θ_1 , θ_2 , θ e distâncias de equilíbrio entre o H_2O_2 e Ng (R_{eq}) são apresentados na Tabela 4.1. Não há uma SEP publicada para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$, de forma que para este complexo os valores para cada configuração foram obtidos por extrapolação, utilizando os dados dos outros complexos como medida e analisando a tendência apresentada. Os valores utilizados foram testados até encontrar aqueles no quais a otimização convergisse.

Tabela 4.1 Ângulo de torção (θ) e distância de equilíbrio (R_{eq}) para o H_2O_2 e complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ para as configurações de barreira-*cis*, poço-*cis*, barreira-*trans* e poço-*trans*.

Molécula	barreira- <i>cis</i>		poço- <i>cis</i> θ_-		barreira- <i>trans</i>		poço- <i>trans</i> θ_+	
	$\theta(^{\circ})$	$R_{\text{eq}}(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	$R_{\text{eq}}(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	$R_{\text{eq}}(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	$R_{\text{eq}}(\text{Å})$
H_2O_2	0.0°	-	112.8°	-	180.0°	-	247.2°	-
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$	0.0°	3.43	112.8°	3.41	180.0°	3.39	247.2°	3.41
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	0.0°	3.43	112.9°	3.41	180.0°	3.42	247.1°	3.44
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	0.0°	3.80	112.9°	3.79	180.0°	3.77	247.1°	3.79
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	0.0°	3.90	112.8°	3.88	180.0°	3.86	247.0°	3.88
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$	0.0°	4.15	113.0°	4.12	180.0°	4.11	247.0°	4.12
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$	0.0°	4.15	113.1°	4.12	180.0°	4.11	227.1°	4.12

Uma vez determinadas as geometrias das conformações barreira-*cis*, poço-*trans*, barreira-*trans* e poço-*cis*, via SEP disponível na literatura, as mesmas foram usadas como entrada (*input*) no programa computacional *Gaussian 09* [33] para uma reotimização. Para tanto, foi utilizado o nível de cálculo MP2(full) e conjuntos de base aug-cc-pVTZ (para o H_2O_2 e complexos com He, Ne, Ar e Kr) e aug-cc-pVTZ-PP (para os complexos com Xe e Rn), além da correção BSSE. Este nível de cálculo e conjuntos de bases foram os mesmos utilizados na construção da SEP disponível na literatura [22] que está sendo usada como referência para os cálculos do presente trabalho. Os novos valores encontrados para as geometrias, tanto da molécula H_2O_2 como do complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, estão descritos na Tabela 4.2. Nota-se a partir desta tabela, que as geometrias obtidas estão em um bom acordo com os valores obtidos via SEP (Tabela 4.1). Em seguida, foram determinadas as energias e frequências da molécula H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ a partir destas novas geometrias, usando o mesmo nível de cálculo e conjuntos de base. Os valores obtidos para as frequências de vibração encontram-se nas tabelas 4.3 (barreira-*cis*), 4.4 (poço-*cis*), 4.5 (barreira-*trans*) e 4.6 (poço-*trans*), enquanto que as energias eletrônicas são apresentadas na Tabela 4.7. O sinal negativo nas tabelas 4.3 e 4.5 referem-se às frequências imaginárias que indicam a presença de uma estrutura de transição ou complexo ativado.

Tabela 4.2 Valores otimizados do ângulo de torção (θ) e distância de equilíbrio (R_{eq}) para o H_2O_2 e complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ para as configurações de barreira-*cis*, poço-*cis*, barreira-*trans* e poço-*trans*.

Molécula	barreira- <i>cis</i>		poço- <i>cis</i> θ_-		barreira- <i>trans</i>		poço- <i>trans</i> θ_+	
	$\theta(^{\circ})$	$R_{\text{eq}}(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	$R_{\text{eq}}(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	$R_{\text{eq}}(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	$R_{\text{eq}}(\text{Å})$
H_2O_2	0.0°	-	112.5°	-	180.0°	-	247.5°	-
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$	0.0°	3.32	112.6°	3.30	180.0°	3.18	247.4°	3.30
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	0.0°	3.44	112.6°	3.41	180.0°	3.29	247.4°	3.41
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	0.0°	3.56	112.7°	3.54	180.0°	3.45	247.3°	3.54
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	0.0°	3.66	112.6°	3.65	180.0°	3.57	247.4°	3.65
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$	0.0°	3.81	112.5°	3.81	180.0°	3.74	247.6°	3.81
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$	0.0°	3.88	112.4°	3.87	180.0°	3.80	247.6°	3.87

Tabela 4.3 Frequências vibracionais para a configuração de barreira-*cis*. O sinal negativo nas frequências $\bar{\nu}_1$ representa uma frequência imaginária, característica de estado um transição.

ν_i (cm ⁻¹)	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -He	H ₂ O ₂ -Ne	H ₂ O ₂ -Ar	H ₂ O ₂ -Kr	H ₂ O ₂ -Xe	H ₂ O ₂ -Rn
$\bar{\nu}_1$	-598.2946	-596.7185	-595.4821	-586.6731	-582.2256	-576.9669	-574.2600
ν_2	922.3430	922.9026	922.8458	923.1242	922.9421	922.5264	922.1289
ν_3	1345.6124	1346.3719	1346.7771	1348.4733	1349.5248	1350.3115	1350.4260
ν_4	1434.4059	1435.0125	1435.3437	1436.7261	1437.5447	1438.3677	1438.6176
ν_5	3791.7867	3794.2746	3794.1854	3789.6965	3784.2555	3775.1637	3769.4642
ν_6	3830.5039	3831.1446	3831.4581	3824.1636	3817.5545	3807.0149	3801.1354
ν_7	-	39.6614	38.9830	56.4781	54.3728	54.9297	53.8764
ν_8	-	41.5825	40.6905	61.8047	67.1019	71.5483	72.1307
ν_9	-	55.4464	47.9603	95.2621	110.6184	122.5549	127.1160

Tabela 4.4 Frequências vibracionais para a configuração de poço-*cis*.

ν_i (cm ⁻¹)	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -He	H ₂ O ₂ -Ne	H ₂ O ₂ -Ar	H ₂ O ₂ -Kr	H ₂ O ₂ -Xe	H ₂ O ₂ -Rn
ν_1	387.9004	387.9605	387.7946	390.1990	391.9552	393.2807	393.5368
ν_2	932.6970	932.6257	933.0004	932.3813	932.1304	931.7477	931.4836
ν_3	1317.9703	1318.0590	1318.2160	1318.8125	1319.3422	1319.9016	1320.0493
ν_4	1425.0663	1425.5286	1425.5803	1426.0879	1426.1251	1425.8504	1425.5990
ν_5	3809.6464	3809.4908	3809.6305	3804.6301	3797.8432	3787.3547	3781.1833
ν_6	3809.6781	3811.2516	3811.2786	3808.7514	3808.2951	3807.6651	3807.3341
ν_7	-	25.1840	19.6476	35.1826	34.2194	34.1822	33.2499
ν_8	-	32.6939	29.0404	62.6122	65.1551	67.5781	67.6767
ν_9	-	49.3118	39.4196	66.8164	77.2847	84.1395	86.4779

Tabela 4.5 Frequências vibracionais para a configuração de barreira-*trans*. O sinal negativo nas frequências $\bar{\nu}_1$ representa uma frequência imaginária, característica de um estado de transição.

ν_i (cm ⁻¹)	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -He	H ₂ O ₂ -Ne	H ₂ O ₂ -Ar	H ₂ O ₂ -Kr	H ₂ O ₂ -Xe	H ₂ O ₂ -Rn
$\bar{\nu}_1$	-305.3814	-302.2509	-301.5356	-295.6440	-293.3837	-292.0233	-291.4070
ν_2	933.5295	931.6392	931.5626	930.9389	930.5606	930.0158	929.6924
ν_3	1247.2248	1247.2087	1247.3852	1247.9772	1248.3096	1248.4804	1248.4890
ν_4	1520.9784	1520.2910	1520.3196	1519.7631	1519.5856	1519.1821	1518.8958
ν_5	3829.9970	3829.6102	3829.5481	3825.1959	3820.3606	3811.7545	3806.3420
ν_6	3839.9068	3839.6107	3839.5002	3835.2261	3833.1093	3831.1807	3830.3365
ν_7	-	32.2986	30.1923	41.9701	39.3565	38.5814	37.5190
ν_8	-	35.2457	39.4511	60.1563	62.7145	64.8172	64.8815
ν_9	-	50.4281	40.9030	72.0319	81.8674	87.9305	90.3954

Tabela 4.6 Frequências vibracionais para a configuração de poço-*trans*.

ν_i (cm ⁻¹)	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -He	H ₂ O ₂ -Ne	H ₂ O ₂ -Ar	H ₂ O ₂ -Kr	H ₂ O ₂ -Xe	H ₂ O ₂ -Rn
ν_1	387.9004	387.9605	387.7915	390.1991	391.9548	393.2808	393.5755
ν_2	932.6970	932.6257	933.0073	932.3813	932.1304	931.7477	931.4465
ν_3	1317.9703	1318.0590	1318.2229	1318.8125	1319.3422	1319.9016	1320.0412
ν_4	1425.0663	1425.5286	1425.5781	1426.0879	1426.1250	1425.8504	1425.5887
ν_5	3809.6464	3809.4908	3809.6296	3804.6301	3797.8430	3787.3547	3781.1753
ν_6	3809.6781	3811.2516	3811.2632	3808.7514	3808.2950	3807.6651	3807.3096
ν_7	-	25.1840	19.8435	35.1826	34.2197	34.1822	33.2528
ν_8	-	32.6939	29.0001	62.6122	65.1555	67.5781	67.5979
ν_9	-	49.3118	39.4354	66.8163	77.2821	84.1395	86.6424

Tabela 4.7 Energias (em hartree) para as configurações barreira-*cis*, *cis*, barreira-*trans* e *trans*.

Molécula	$E_{\text{TS-}cis}$	E_{cis}	$E_{\text{TS-}trans}$	E_{trans}
H ₂ O ₂	-151.36543	-151.37748	-151.37572	-151.37748
H ₂ O ₂ -He	-154.26047	-154.27244	-154.27069	-154.27244
H ₂ O ₂ -Ne	-280.18504	-280.19694	-280.19522	-280.19694
H ₂ O ₂ -Ar	-678.42417	-678.43576	-678.43406	-678.43576
H ₂ O ₂ -Kr	-2903.70593	-2903.71736	-2903.71566	-2903.71736
H ₂ O ₂ -Xe	-479.91676	-479.92799	-479.92628	-479.92799
H ₂ O ₂ -Rn	-439.17367	-439.18479	-439.18308	-439.18479

Com os valores das energias, Tabela 4.7, calculou-se a altura das barreira-*cis* e barreira-*trans*. O cálculo é realizado tomando a diferença das energias das configurações de barreira-*cis* com *cis*, $E_{b-cis} = E_{\text{TS-}cis} - E_{cis}$, e barreira-*trans* com *trans*, $E_{b-trans} = E_{\text{TS-}trans} - E_{trans}$. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.8 em unidades Kelvin (K) e kcal/mol, sendo assim escolhidas com intuito de realizar análises em relação aos resultados apresentados na próxima seção.

Tabela 4.8 Alturas, da barreira-*cis* (E_{b-cis}) e barreira-*trans* ($E_{b-trans}$), em unidade de kcal/mol e temperatura equivalente, T_{b-cis} para a barreira-*cis* e $T_{b-trans}$ para a barreira-*trans*, em unidade de Kelvin (K).

Molécula	E_{b-cis} (kcal/mol)	T_{b-cis} (K)	$E_{b-trans}$ (kcal/mol)	$T_{b-trans}$ (K)
H ₂ O ₂	7.5595	3804.1	1.0427	524.7
H ₂ O ₂ -He	7.5106	3779.5	1.0928	549.9
H ₂ O ₂ -Ne	7.4683	3758.2	1.0816	544.3
H ₂ O ₂ -Ar	7.2731	3660.0	1.0651	536.0
H ₂ O ₂ -Kr	7.1744	3610.3	1.0677	537.3
H ₂ O ₂ -Xe	7.0452	3545.3	1.0737	540.3
H ₂ O ₂ -Rn	6.9828	3513.9	1.0749	540.9

Os resultados apresentados são consistentes com os produzidos pela SEP disponível na literatura. Embora os valores obtidos das energias de cada configuração dos complexos H₂O₂-Xe e H₂O₂-Rn sejam menores relativamente a complexos mais leves tais como H₂O₂-Ar e H₂O₂-Kr há uma tendência decrescente na altura da barreira-*cis* e barreira-*trans* conforme o átomo se torna mais pesado e, conseqüentemente, aumenta-se o número de elétrons do complexo. O fato destes valores apresentarem-se menores decorre da utilização da base aug-cc-pVTZ-PP, uma vez que o pseudo-potencial congela os elétrons de caroço e leva em consideração somente os elétrons de valência. Este processo provavelmente contribuiu para uma energia relativa menor para os complexos citados.

4.2 Taxa de mudança de conformação quiral

Com as geometrias, frequências vibracionais e energias apresentadas na seção anterior e utilizando o método TST descrito no Capítulo 1, determinamos as taxas com que a molécula H_2O_2 e os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ mudam da conformação quiral *cis* para *trans* passando pela barreira-*trans* e da conformação *trans* para *cis* passando pela barreira-*cis*. Tais taxas foram determinadas utilizando a forma convencional (C) e também com dois tipos de correções de tunelamento: Wigner (W) e Eckart (E). Os cálculos das taxas via TST foram realizados utilizando um programa desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa [83].

As figuras 4.3-4.9 mostram os resultados obtidos das taxas de transição (com e sem efeitos de tunelamentos) em função da temperatura recíproca para a molécula H_2O_2 e os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Além disso, são também mostradas nestas figuras as barreiras *cis* e *trans* para cada sistema estudado e as taxas expressas em termos da equação modificada de Arrhenius, Equação (1.59). Estas equações foram obtidas ajustando os parâmetros A , n e E_a de tal forma que a forma analítica descrita na equação (1.59) represente da melhor forma possível os valores das taxas de transição (convencional e com efeitos de tunelamentos de Wigner e Eckart) determinadas via método TST.

Nas figuras 4.3-4.9, as barreiras geradas via forma analítica de Eckart, Equação (1.68), são apresentadas em termos da energia (kcal/mol) em função da coordenada de reação. Esta última por sua vez é apresentada em termos de *coordenadas escalonadas pelas massas* por um fator de $\mu^{1/2}$ que depende das massas do sistema, sendo dadas em unidades de a_0 (bohr) [84]. O passo da coordenada de reação foi de $0.075 \mu^{1/2} a_0$.

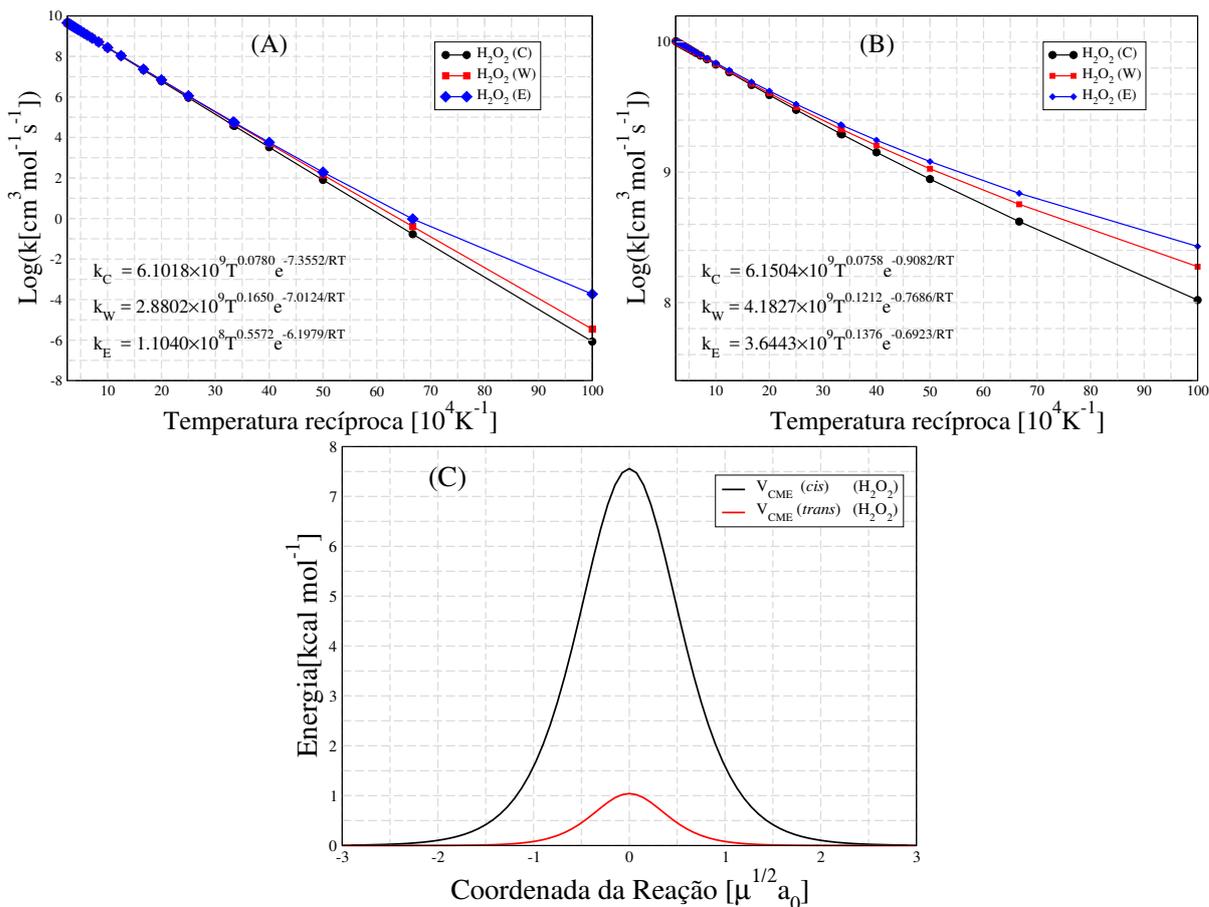


Figura 4.3 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H_2O_2 na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol.

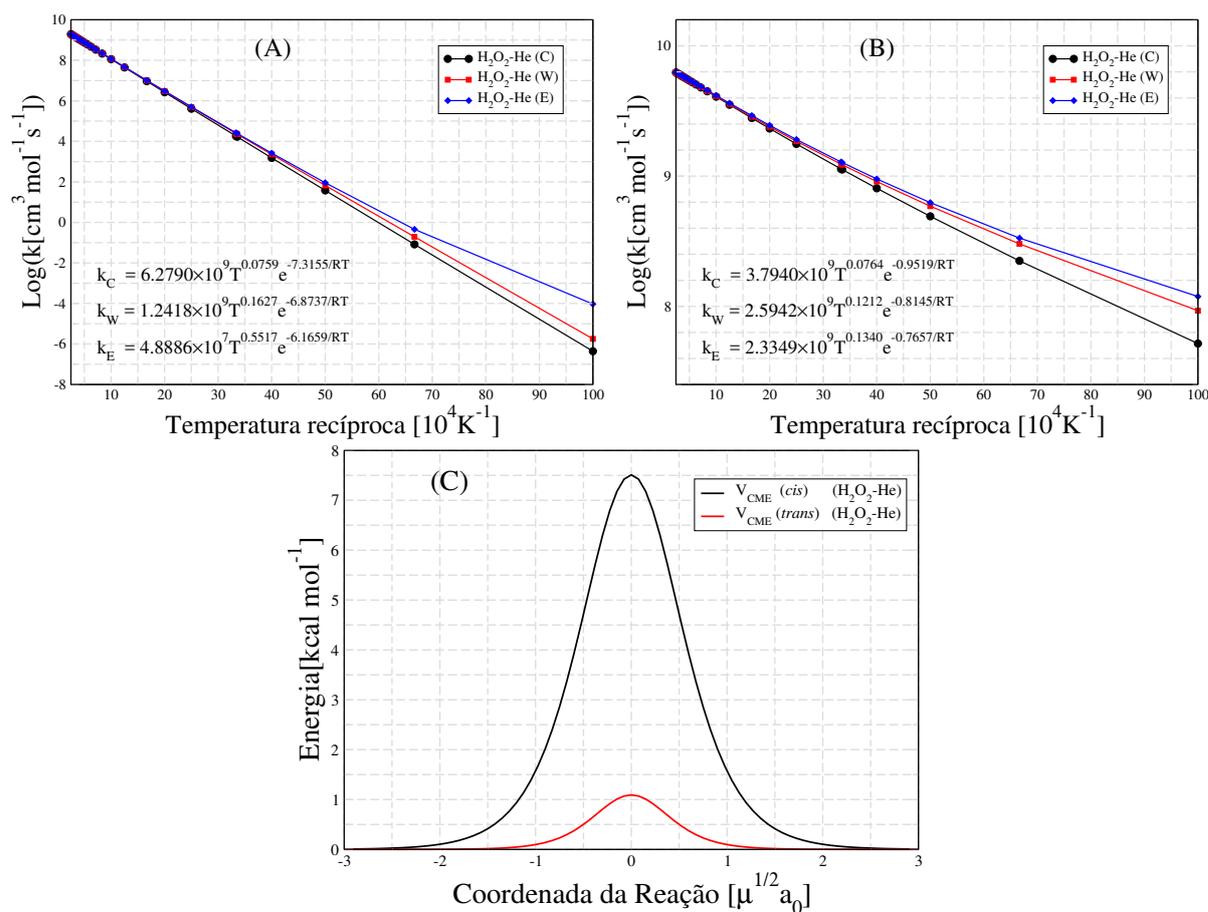


Figura 4.4 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol.

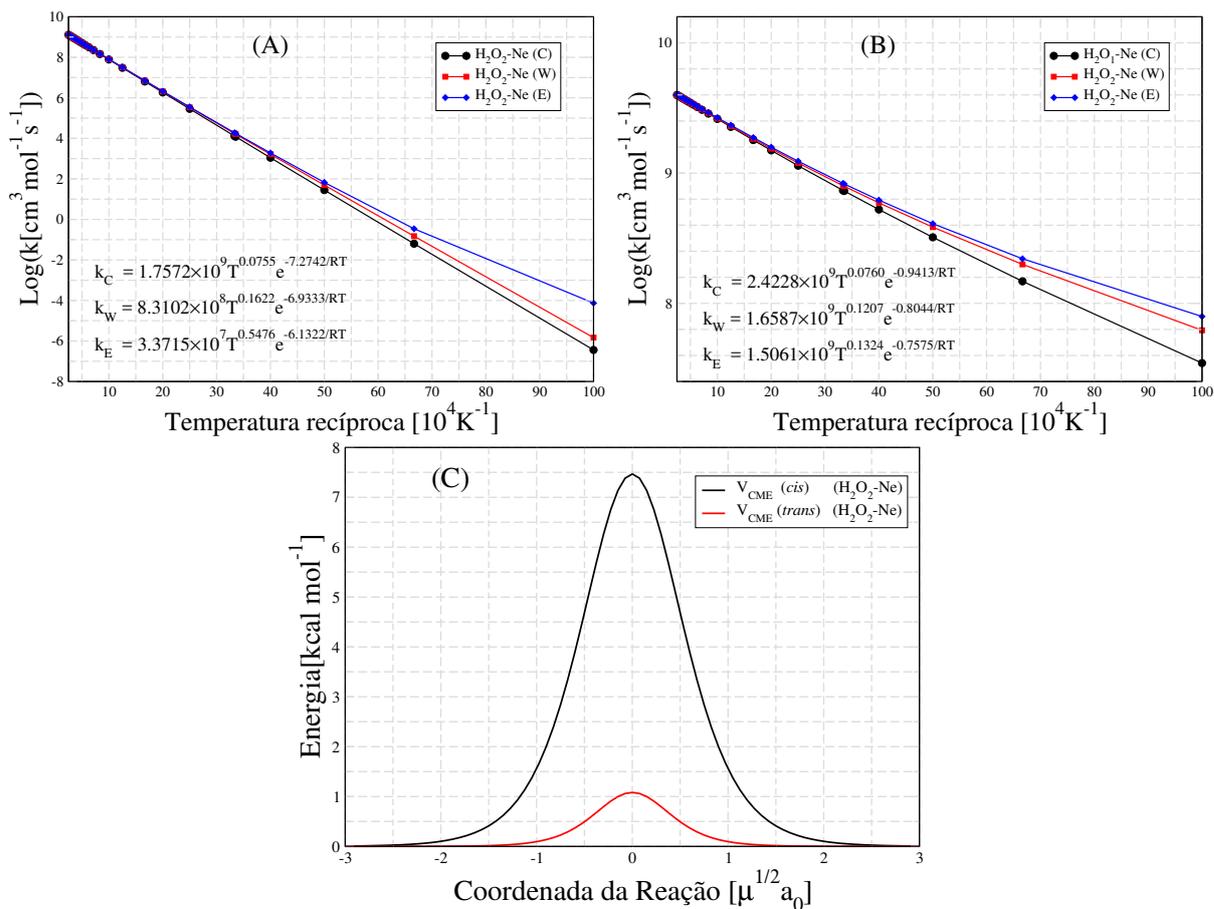


Figura 4.5 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H_2O_2-Ne na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol.

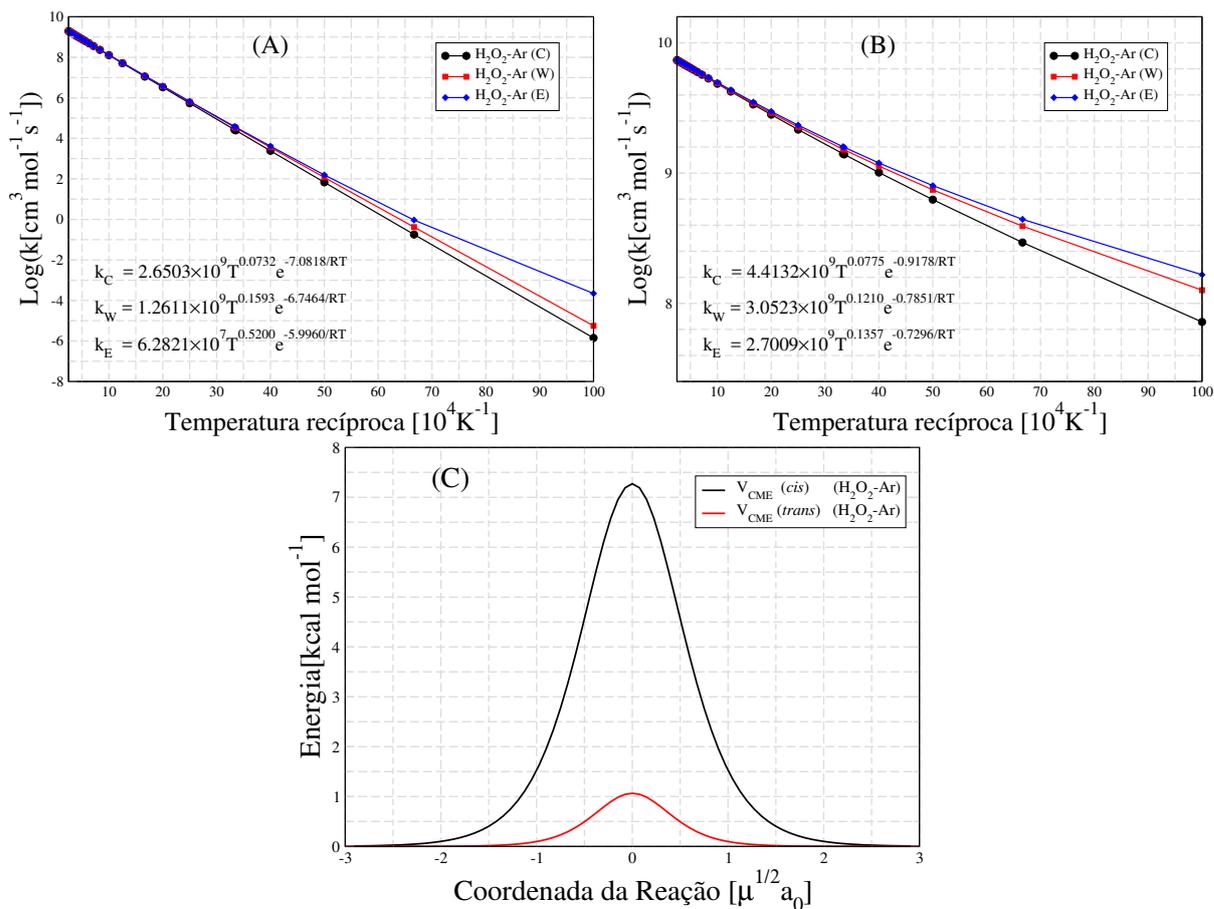


Figura 4.6 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H_2O_2 -Ar na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol.

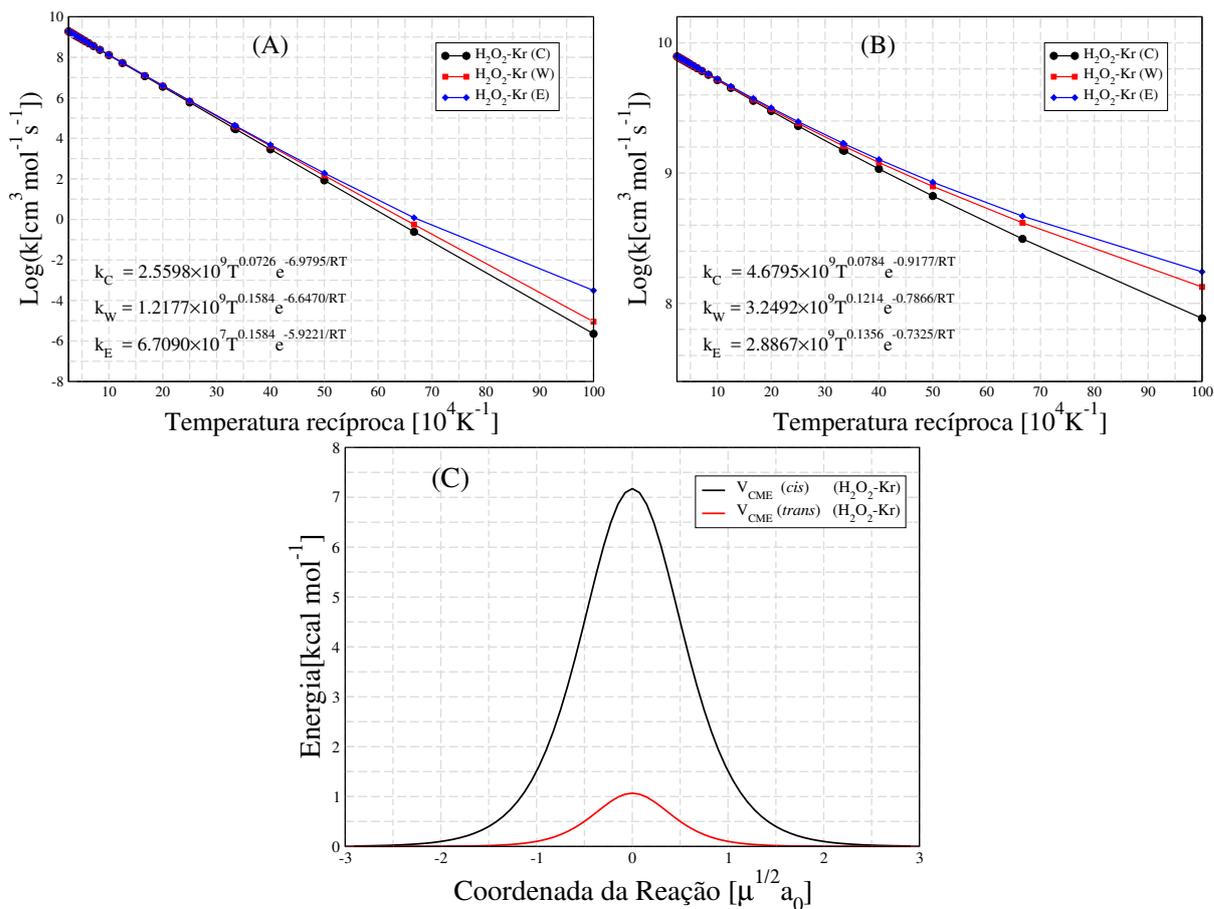


Figura 4.7 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do H₂O₂-Kr na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol.

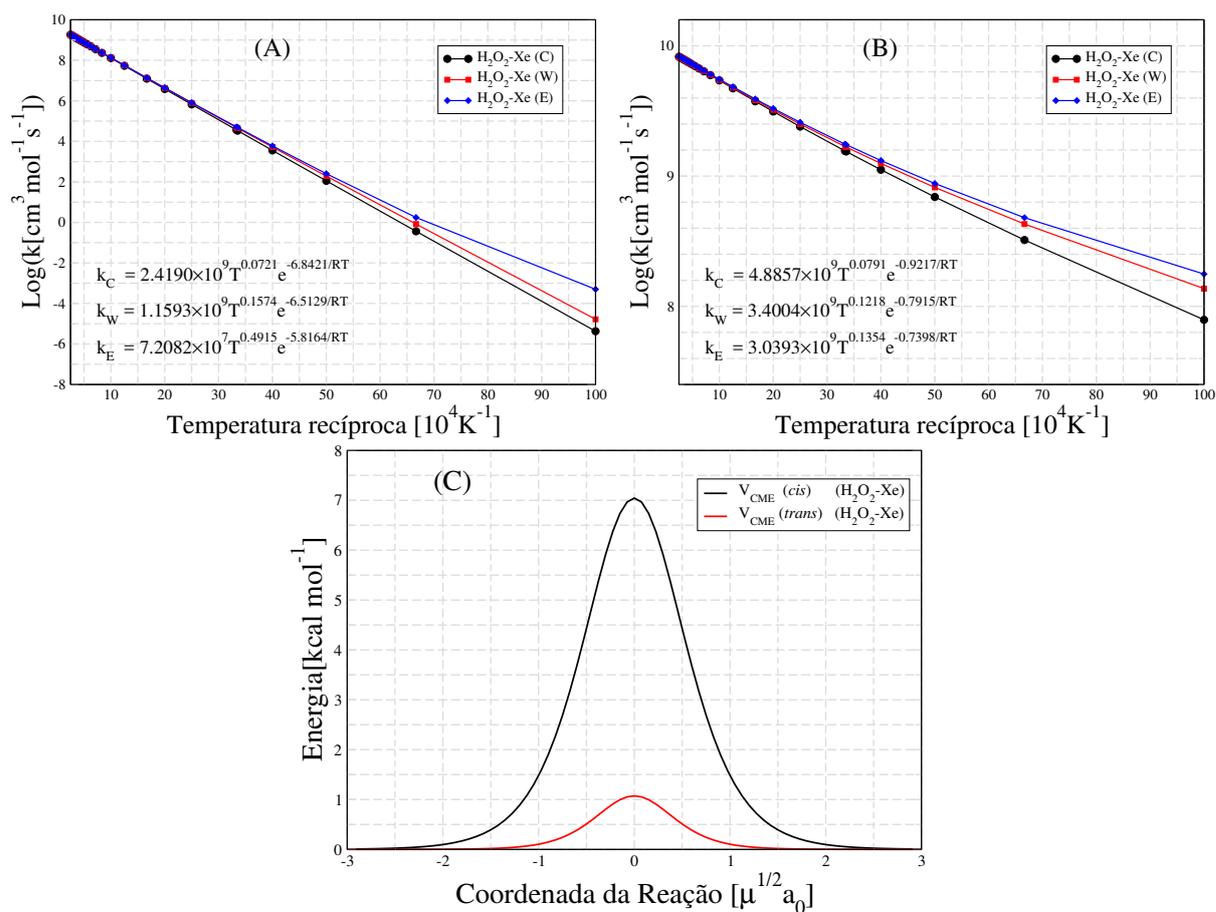


Figura 4.8 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol.

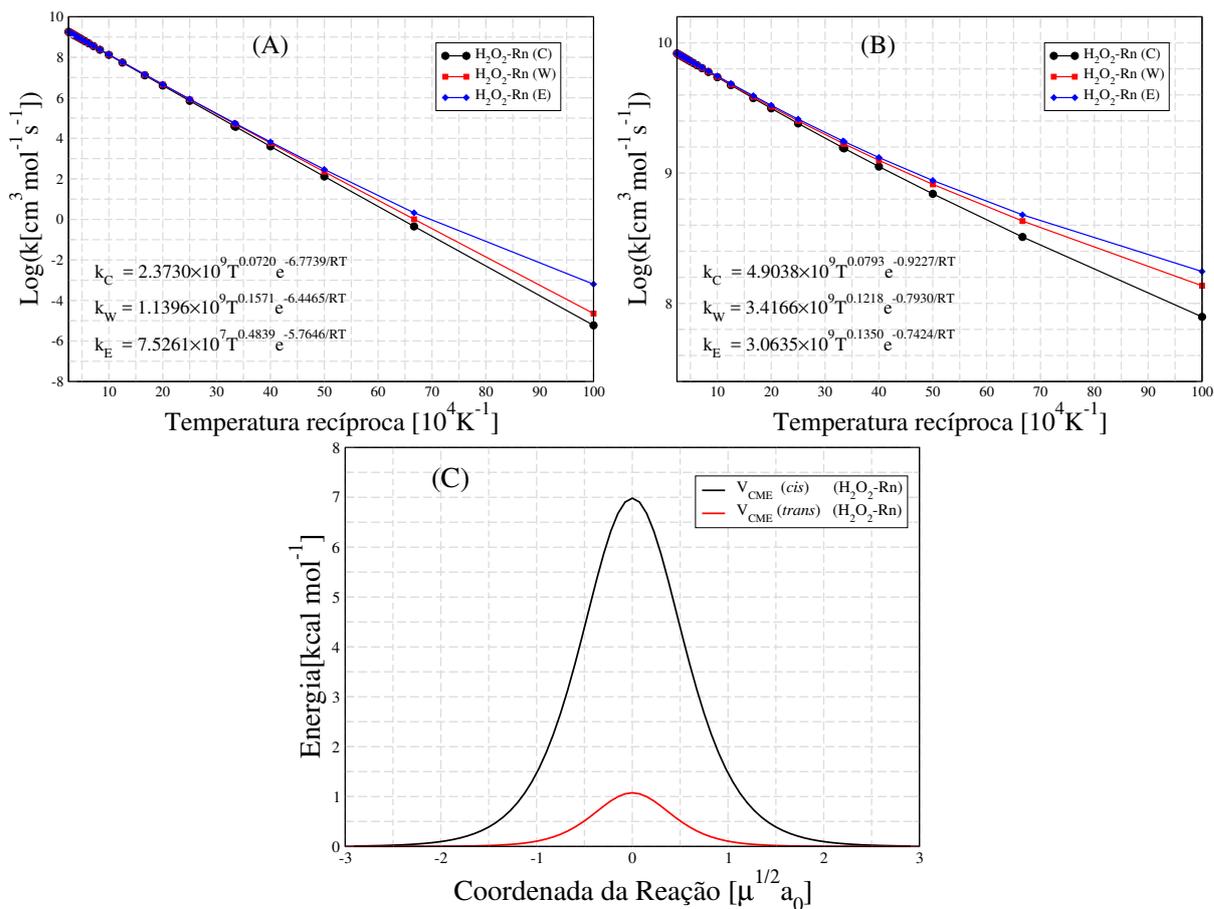


Figura 4.9 Taxas de transição de *trans* para *cis* (A) e *cis* para *trans* (B) do $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K e caminhos de mínima energia (C) obtidos via forma analítica de Eckart. Em (A) as equações k_C , k_W e k_E representam, respectivamente, as formas de Arrhenius modificadas convencional, com correção de Wigner e de Eckart. A energia de ativação é dada em kcal/mol.

Através das figuras de 4.3-4.9 verificamos que a taxa de mudança de conformação quiral de *trans* para *cis* com correção de tunelamento de Wigner apresenta-se mais próxima da taxa convencional do que a correção de Eckart para baixas temperaturas, a partir de aproximadamente 200 K. Em relação a taxa de mudança de conformação quiral de *cis* para *trans*, onde a barreira é menor, verifica-se um comportamento um pouco diferente. As taxas com correções de Wigner e Eckart são mais próximas uma da outra e ambas são mais afastadas da taxa convencional para baixas temperaturas. Este fato sugere que o efeito de tunelamento é mais relevante na transição da conformação *cis* para *trans* do que da conformação *trans* para *cis*. Podemos também notar, a partir destas figuras, que as taxas de transição (com e sem efeitos de tunelamento) da conformação *cis* para *trans* são mais baixas no complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ do que na molécula H_2O_2 isolada. Dentre os sistemas estudados, o complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ é o que possui a menor taxa de transição (com e sem correções de tunelamento) para a menor temperatura considerada (100 K).

O comparativo das barreiras *cis* e *trans* nas figuras de 4.3-4.9 mostra que a barreira-*cis* possui uma largura maior que a barreira-*trans*. Sendo que a primeira atinge o zero da energia em aproximadamente $-2.5\mu_0a_0$ e $2.5\mu_0a_0$ e a segunda atinge o zero da energia em aproximadamente $-1.5\mu_0a_0$ e $1.5\mu_0a_0$. Isso, além das alturas das barreiras, indica que os efeitos de tunelamento devem ser maiores para a barreira-*trans* do que para a barreira-*cis*, já que uma menor energia deve ser vencida no caminho de mínima energia da transição da barreira-*trans* do que em relação a barreira-*cis*. As alturas da barreira-*cis* e barreira-*trans* do H_2O_2 e complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ são apresentadas em sobreposição na Figura 4.10 de modo a realizar uma comparação entre elas e analisar o efeito dos gases nobres sobre as barreiras.

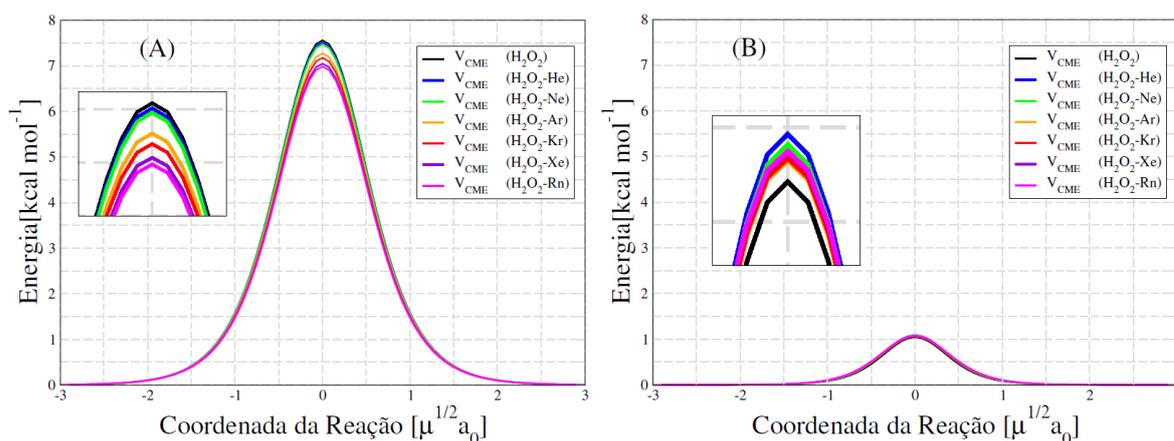


Figura 4.10 Alturas da barreira-*cis* (A) e barreira-*trans* para o H_2O_2 e complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ obtidas via TST.

Os resultados apresentados na Figura 4.10 mostraram que os gases nobres produzem um efeito de mudar a altura das barreiras que separam as configurações quirais. Em relação a barreira-*cis* os Ng provocaram uma diminuição da mesma conforme considerado complexos com maiores massas ou quantidade maior de elétrons, isto é, seguindo uma ordem crescente de diminuição da barreira do $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ até o $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Em relação a

barreira-*trans* o efeito foi o contrário, ou seja, os Ng provocaram o efeito de aumentar a barreira conforme diminuição da massa e quantidade de elétrons do complexo. Neste último caso, o H₂O₂-Rn apresentou o menor aumento da barreira-*cis* e o H₂O₂-He foi que o apresentou o maior aumento da mesma. Esta tendência demonstra um interessante padrão na interferência dos Ng na quiralidade do H₂O₂. É conveniente ressaltar que, embora o aumento da barreira influencie na taxa de transição, este não é o único fator relevante. Como pode-se notar nas figuras de 4.3 a 4.9 as taxas não acompanham exatamente a tendência da diminuição ou aumento da barreira. Além disso, é importante lembrar que as taxas de transição podem apresentar comportamentos diferentes em determinadas faixas de temperaturas e desta forma não se pode inferir um comportamento generalizado para as mesmas.

As taxas de transição convencional, Wigner e Eckart da conformação quiral *trans* para *cis*, para cada complexo H₂O₂-Ng em comparação a taxa de transição do H₂O₂ isolado, são apresentadas nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente.

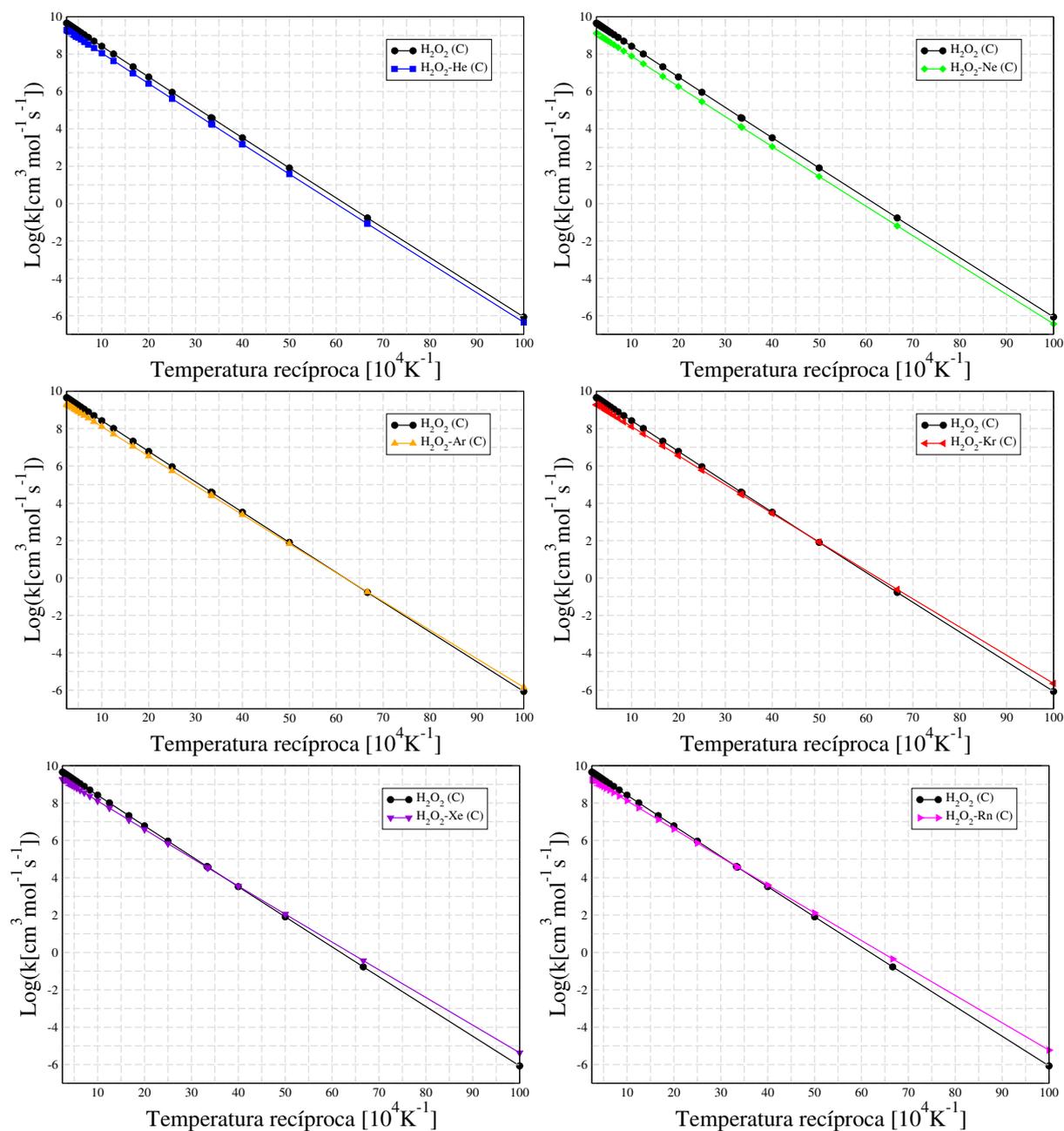


Figura 4.11 Taxa de transição convencional da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K.

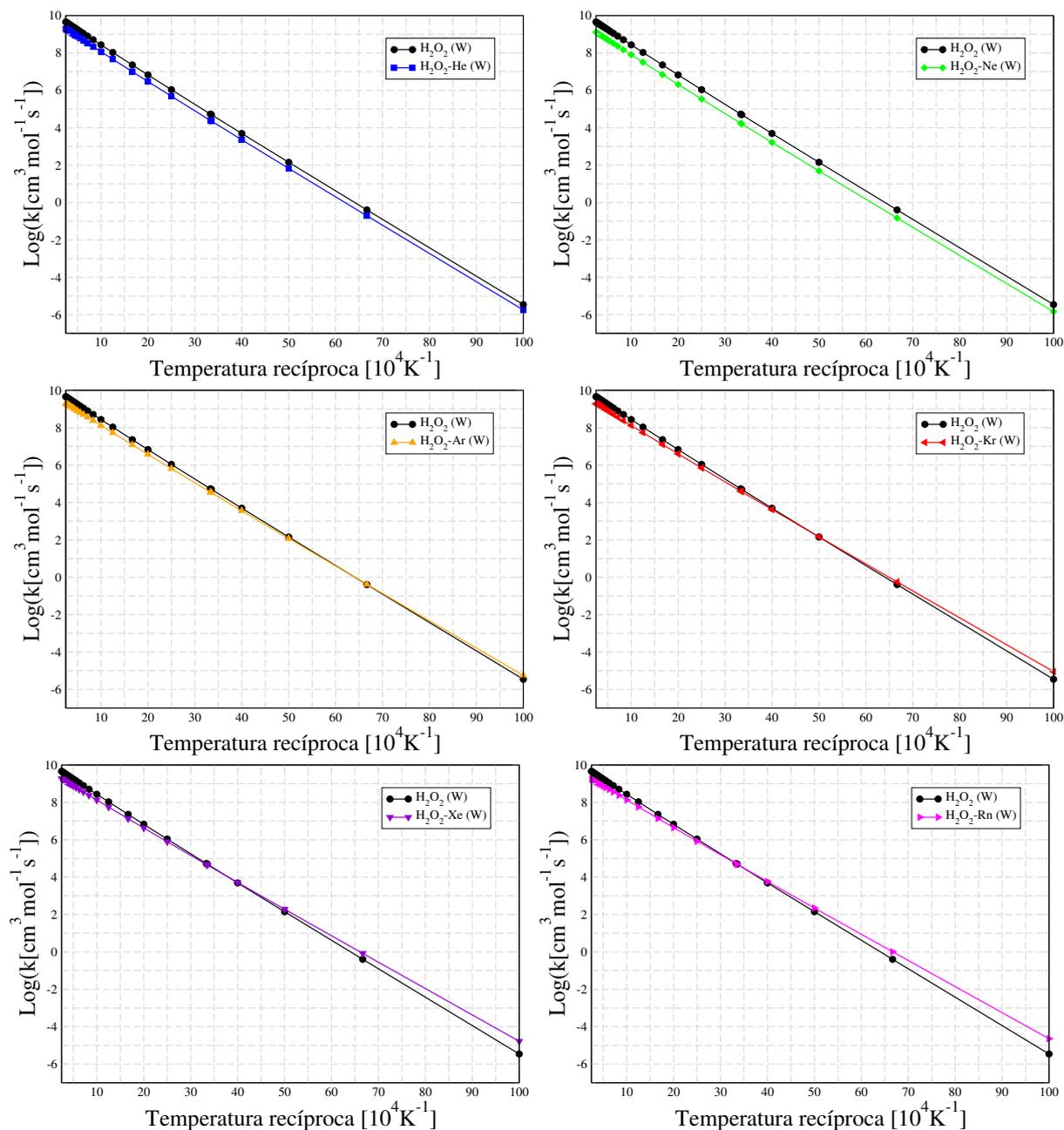


Figura 4.12 Taxa de transição com correção de tunelamento de Wigner da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K.

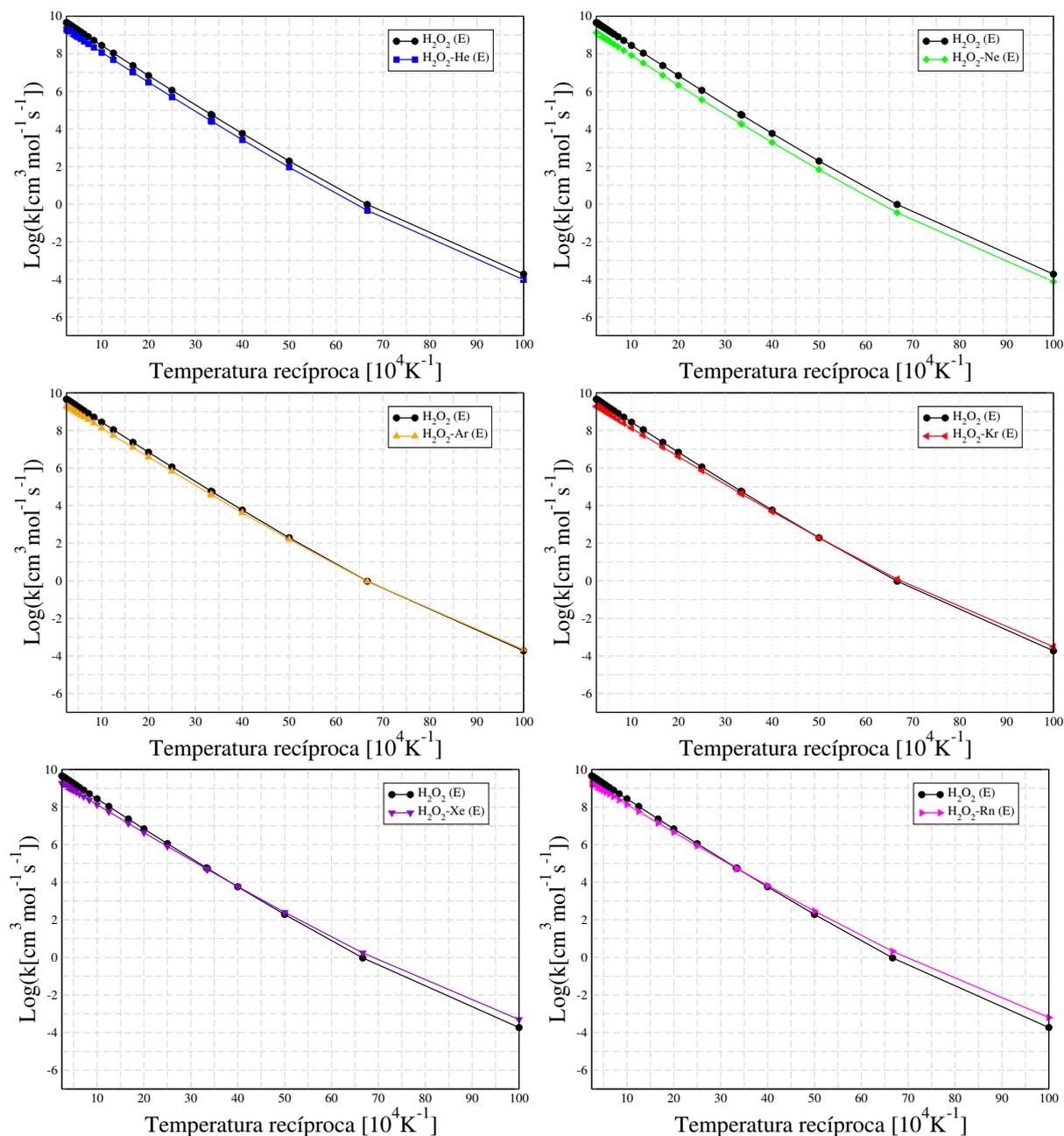


Figura 4.13 Taxa de transição com correção de tunelamento de Eckart da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K.

Através destas figuras, podemos observar que, para altas temperaturas, as taxas de transição quiral do peróxido de hidrogênio isolado é ligeiramente maior que a taxa de transição quiral dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. No entanto, para baixas temperaturas (a partir de aproximadamente 200 K) há uma inversão de tendência com os valores das taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$, as quais tornam-se ligeiramente maiores que a taxa de transição quiral do H_2O_2 isolado. Estes comportamentos acontecem tanto para a taxa convencional quanto para as correções de Wigner e Eckart. Verificou-se também que há uma tendência de aumento da taxa com o aumento da massa ou quantidade de elétrons no complexo a partir do Ar. Quanto maior a massa ou quantidade de elétrons do complexo a partir do Ar maior foi a taxa de transição. O mesmo pode ser verificado observando a energia de ativação nas equações de Arrhenius modificadas.

As figuras 4.14, 4.15, e 4.16 mostram as taxas de transição convencional, Wigner e Eckart da conformação quiral *cis* para *trans*, de cada complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ com a molécula H_2O_2 isolada, respectivamente.

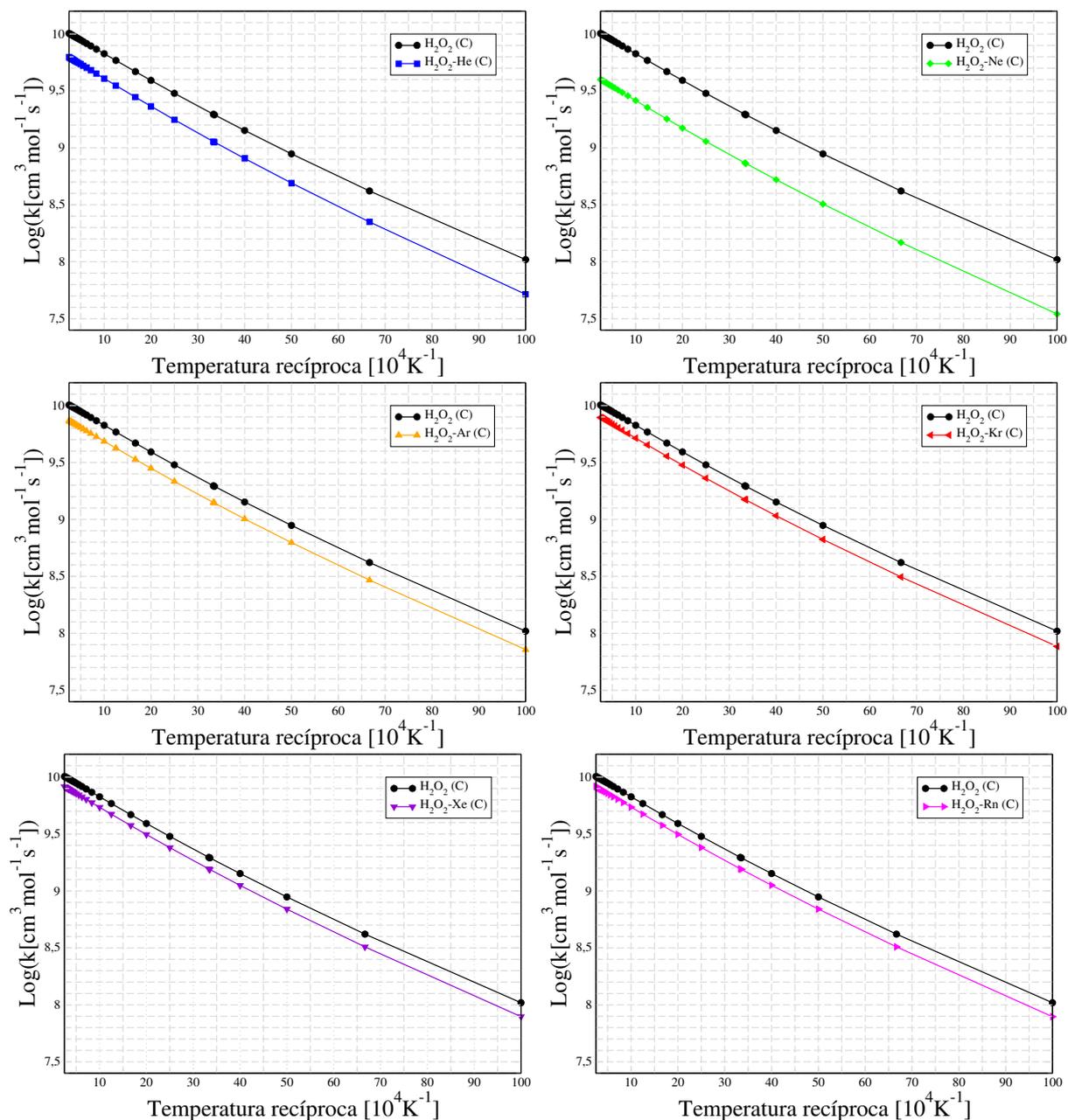


Figura 4.14 Taxa de transição convencional da mudança da conformação quiral *cis* para *trans* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K.

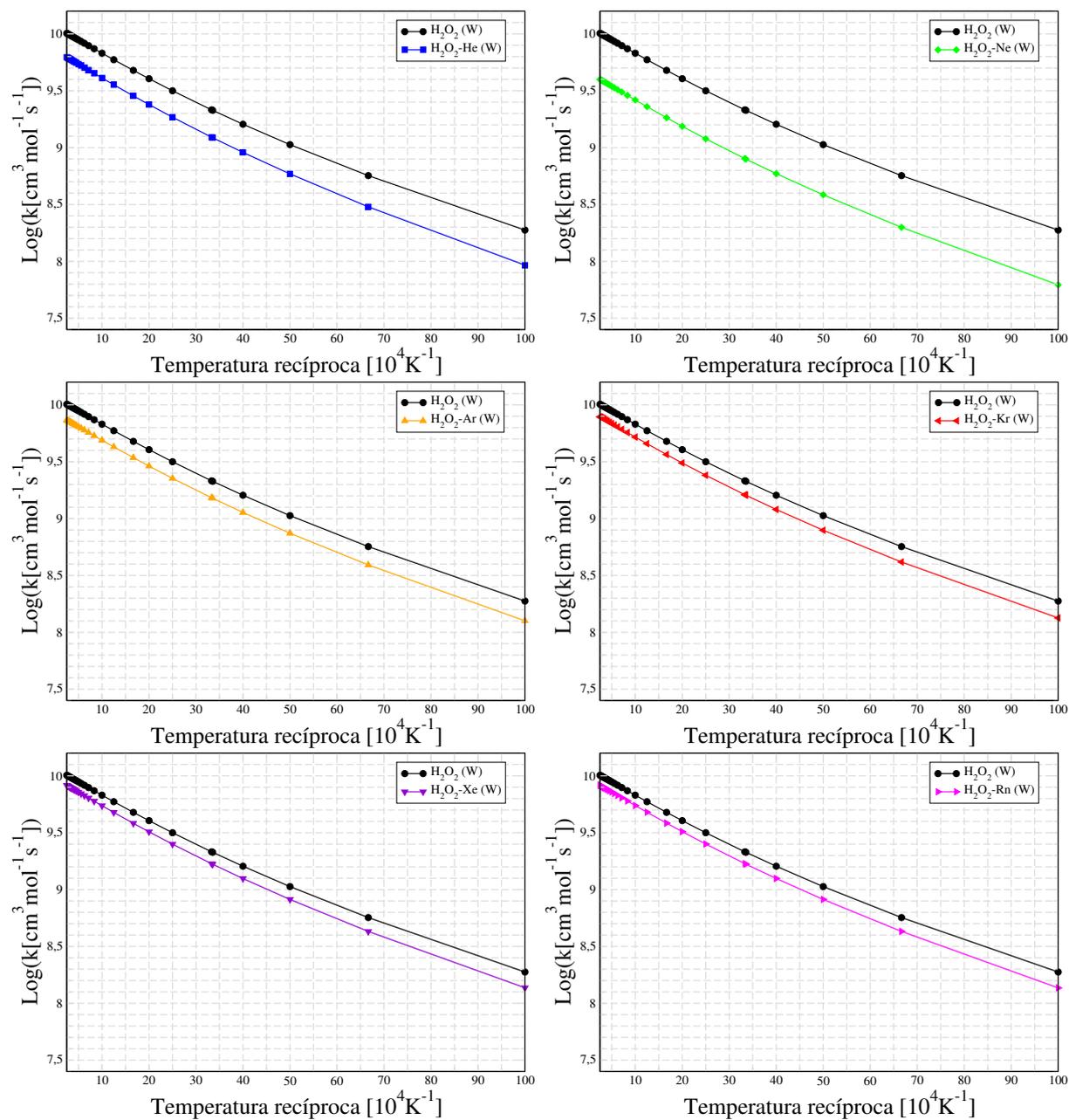


Figura 4.15 Taxa de transição com correção de tunelamento de Wigner da mudança da conformação quiral *cis* para *trans* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K.

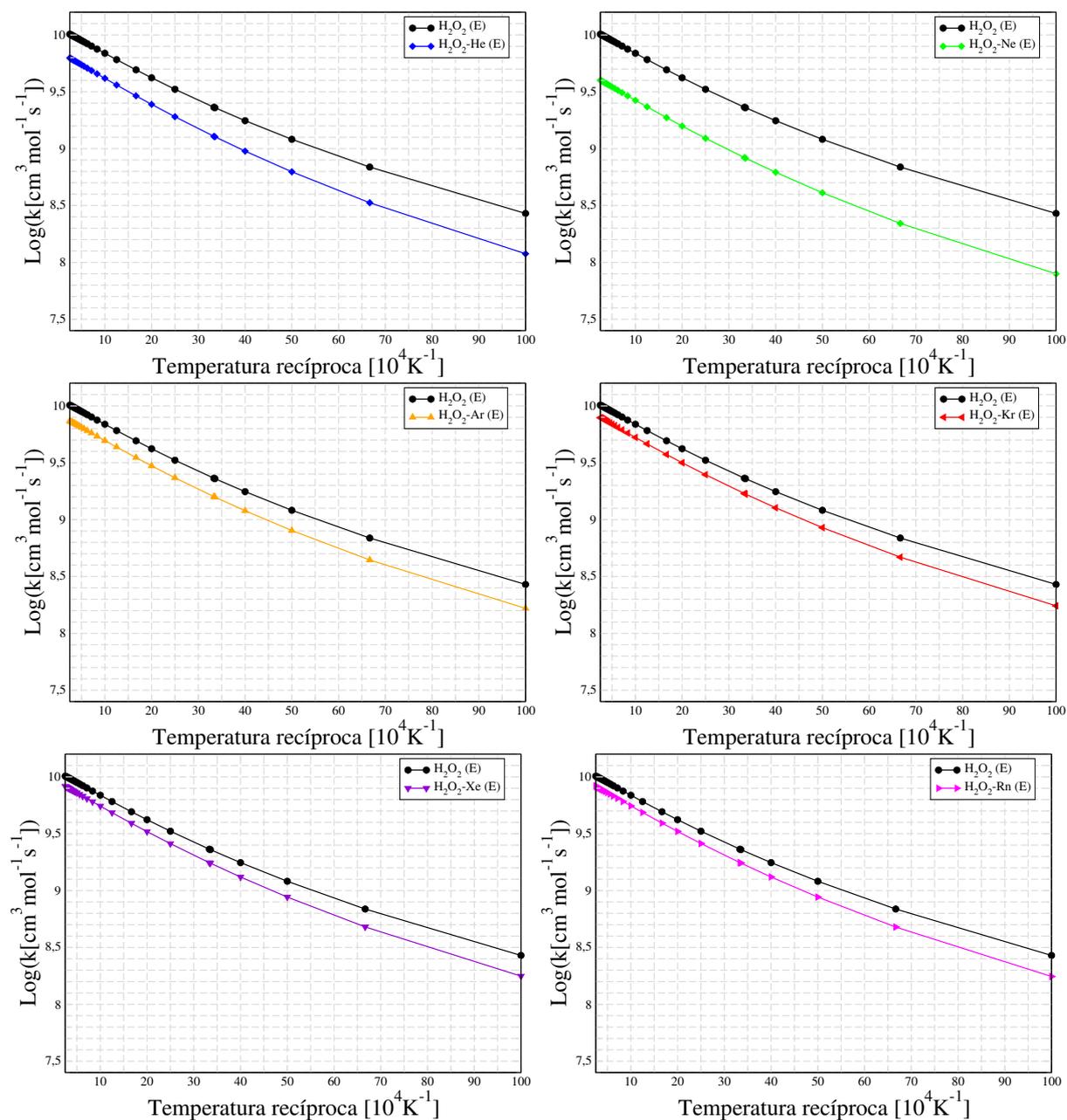


Figura 4.16 Taxa de transição com correção de tunelamento de Eckart da mudança da conformação quiral *cis* para *trans* do H_2O_2 em comparação com as taxas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ na faixa de temperatura de 4000-100 K.

Analisando as figuras de (4.11) a (4.16), podemos verificar que as taxas de transição da conformação quiral de *cis* para *trans* são maiores que no caso da transição quiral de *trans* para *cis*, tanto para o peróxido de hidrogênio isolado como para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Além disso, os valores das taxas (com e sem efeitos de tunelamento) do peróxido de hidrogênio isolado são maiores que as taxas (com e sem efeitos de tunelamento) dos complexos e as mesmas vão aumentando à medida que as correções de tunelamento são incorporadas, atingindo o valor máximo na correção de tunelamento de Eckart. Observa-se também que as menores taxas de transição da conformação quiral da *cis* para a *trans* ocorrem quando o peróxido de hidrogênio está na presença dos gases nobres Ne e He, respectivamente. Verificou-se também que a partir do Ar, quanto maior a massa ou quantidade de elétrons do complexo maior foi a taxa. Esse fato pode ser verificado observando a energia de ativação nas equações modificadas de Arrhenius presente nas figuras que vão de 4.3 a 4.9 e comparativamente nas tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4.9 Energias de ativação (em unidades de kcal/mol) convencional $E_a(\text{C})$, com correções de Eckart $E_a(\text{W})$ e de Wigner $E_a(\text{E})$, para a taxa de transição de *trans* para *cis*, obtidas pelo ajuste à equação de Arrhenius modificada.

Molécula	$E_a(\text{C})$	$E_a(\text{W})$	$E_a(\text{E})$
H_2O_2	7.3552	7.0124	6.1979
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$	7.3155	6.8737	6.1659
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	7.2742	6.9333	6.1322
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	7.0818	6.7464	5.9960
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	6.9795	6.6470	5.9211
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$	6.8421	6.5129	5.8164
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$	6.7739	6.4465	5.7646

Tabela 4.10 Energias de ativação (em unidades de kcal/mol) convencional $E_a(\text{C})$, com correções de Eckart $E_a(\text{W})$ e de Wigner $E_a(\text{E})$, para a taxa de transição de *cis* para *trans*, obtidas pelo ajuste à equação de Arrhenius modificada.

Molécula	$E_a(\text{C})$	$E_a(\text{W})$	$E_a(\text{E})$
H_2O_2	0.9082	0.7686	0.6923
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$	0.9519	0.8145	0.7657
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	0.9413	0.8044	0.7575
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	0.9178	0.7851	0.7296
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	0.9177	0.7866	0.7325
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$	0.9217	0.7915	0.7398
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$	0.9227	0.7930	0.7424

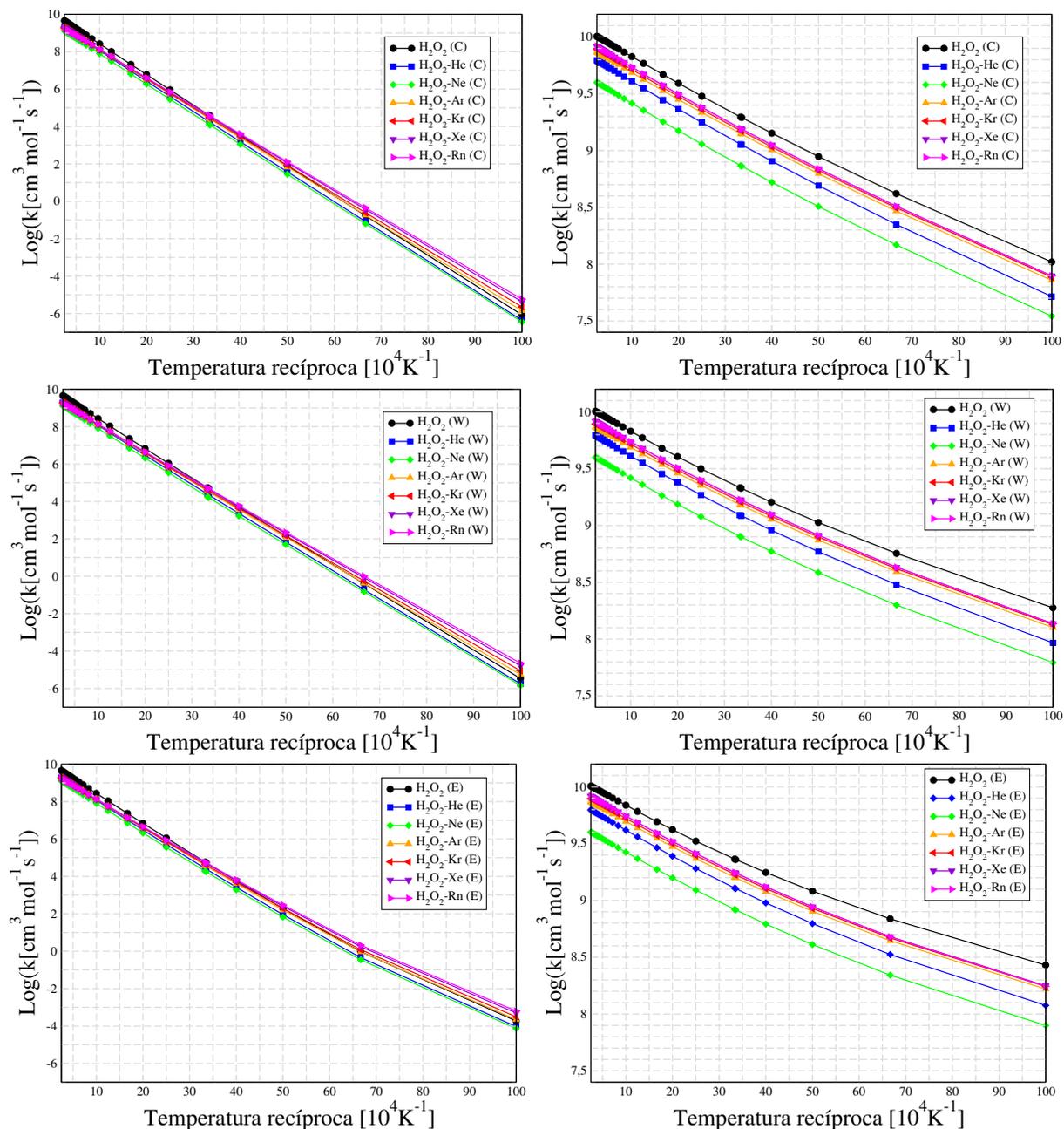


Figura 4.17 Coluna da esquerda: taxas convencionais e com correções de Wigner e de Eckart da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* do H_2O_2 e dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Coluna da direita: taxas convencionais e com correções de Wigner e de Eckart da mudança da conformação quiral *cis* para *trans* do H_2O_2 e dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Todas as taxas são apresentadas na faixa de temperatura de 4000-100 K.

Nas figuras de 4.3 à 4.9 verificamos que a taxa de mudança de conformação quiral de *trans* para *cis* com correção de tunelamento de Wigner apresenta-se próxima da taxa convencional para baixas temperaturas, a partir de aproximadamente 200 K (até 100 K). Embora evidencie-se uma diferença razoavelmente significativa. Mais significativa é a taxa com correção de tunelamento de Eckart nesta mesma faixa de temperatura, conforme já esperado. Em relação a taxa de mudança de conformação quiral de *cis* para *trans*, na qual a barreira é menor, verifica-se um comportamento um pouco diferente. As taxas com correções de Wigner e Eckart são mais próximas do que a de Wigner e convencional. Este resultado evidencia que o efeito de tunelamento é mais relevante em relação a barreira-*trans*. Sendo algo esperado também, uma vez que a molécula deve vencer uma barreira menor para mudar sua conformação.

Comparando a taxa da mudança de conformação quiral *trans* para *cis* calculada para o H_2O_2 com a taxa calculada para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17, verificou-se que a dos complexos com He e Ne apresentaram as menores taxas durante toda a faixa de temperatura de 2000-100 K. Entre estes dois, o He apresentou uma taxa maior que a do Ne na mesma faixa de temperatura. Em relação ao complexo com Ar, em baixas temperaturas, a partir de aproximadamente 150 K, este apresentou uma taxa maior. Enquanto que para os complexos com , Kr, Xe e Rn, a partir de aproximadamente 200 K, todos apresentaram uma taxa maior. Para altas temperaturas, acima de 150 K para o complexo com Ar e 200 K para os complexos com Kr, Xe e Rn, os mesmos apresentaram taxa inferior ao da molécula H_2O_2 . Há a tendência de aumento da taxa com o aumento da massa ou quantidade de elétrons no complexo a partir do Ar. Quanto maior a massa ou quantidade de elétrons do complexo, a partir do Ar, verificou-se que maior foi a taxa. O mesmo pode ser observado para a energia de ativação nas equações modificadas de Arrhenius.

As taxas convencionais e com correções de Wigner e de Eckart da mudança da conformação quiral *trans* para *cis* (e de *cis* para *trans*) da molécula H_2O_2 e dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ são apresentadas na Figura 4.17. Através desta figura, podemos verificar, de forma clara, os comportamentos observados e discutidos anteriormente. Entre eles, o fato da taxa de transição da conformação *trans* para *cis* do H_2O_2 isolado ser menor (para baixas temperaturas) que as dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Notamos que no caso da transição quiral de *cis* para *trans* as taxas de todos os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ são menores que a da molécula H_2O_2 isolada. Os resultados mostraram que a taxa de transição da conformação quiral de *cis* para *trans* é maior que a da conformação *trans* para *cis* tanto para a molécula de peróxido de hidrogênio isolada como para todos os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Esta notável característica sugere que a barreira que significativamente separa as configurações quirais do H_2O_2 isolado e dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ é a barreira-*trans*, uma vez que esta é bem menor do que a barreira-*cis*. A energia da barreira-*trans* do H_2O_2 é relativamente pequena (1.0427 kcal/mol) em comparação à barreira-*cis* (7.5595 kcal/mol),

conforme apresentado na Figura 4.3. Naturalmente, o sistema busca sempre o caminho de mínima energia em processos físico-químicos e desta forma a barreira menor é aquela que desempenha um papel mais importante nestes processos, ou seja, a barreira-*trans*.

Um resultado notável é apresentado na Tabela 4.11. Embora a diminuição da barreira-*trans* dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ em relação ao H_2O_2 seja consideravelmente pequena, sendo que a diminuição mais significativa corresponde a 0.0501 kcal/mol, a mudança da respectiva taxa de transição de *cis* para *trans* é relativamente alta. Isto é verificado tanto para altas temperaturas (4000 K), quanto para temperatura ambiente (298.15 K) e baixas temperaturas (100 K). A diminuição mais acentuada da taxa corresponde ao complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, no qual a diminuição da barreira-*trans* de 0.0389 kcal/mol correspondeu a uma diminuição na faixa 66.66 % a 60.67 % da taxa de mudança de transição da conformação de *cis* para *trans*. Mesmo os complexos que apresentaram uma menor diminuição da taxa de transição apresentaram uma mudança significativa. Este é o caso do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$, que apresentou a menor diminuição da taxa de transição, mas que correspondeu a uma diminuição, para uma temperatura de 100 K, de 18.10 %.

Tabela 4.11 Diferença entre as alturas da barreira-*trans* do H_2O_2 isolado e dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, $\Delta = E_{b\text{-trans}}(\text{H}_2\text{O}_2) - E_{b\text{-trans}}(\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng})$, e porcentagem de diminuição da taxa de transição de *cis* para *trans* do H_2O_2 isolado em relação a taxa dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ para as temperaturas de 4000 K, 298.15 K e 100 K.

Molécula	$\Delta(\text{kcal/mol})$	Diminuição da taxa (%) ($T = 4000 \text{ K}$)	Diminuição da taxa (%) ($T = 298.15 \text{ K}$)	Diminuição da taxa (%) ($T = 100 \text{ K}$)
H_2O_2	0	0	0	0
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$	0.0501	50.39	42.48	38.32
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	0.0389	66.66	62.66	60.67
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	0.0224	31.07	28.68	27.26
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	0.0250	26.50	24.02	22.34
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$	0.0310	24.45	20.90	18.47
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$	0.0322	24.53	20.70	18.10

Para uma temperatura de 300 K, a distribuição de Boltzmann mostra que cerca de 16% da população de um dado volume de H_2O_2 possui energia mais elevada que a da barreira-*trans*, com flutuações térmica de aproximadamente 1.7686 kcal/mol [18]. Verificou-se também que para baixas temperaturas o tempo de tunelamento quântico de interconversão quiral do H_2O_2 é muito curto. Em uma temperatura de 100 K, este tempo é menor que 1×10^{-12} segundos [32], podendo chegar a 3×10^{-12} segundos, em temperaturas muito próximas de 0 K. Desta forma, a obtenção de um enantiômero ou outro do H_2O_2 é relativamente complicado de ser obtido em quantidades significativas. Assim, espera-se que a interconversão quiral seja vencida, no sentido de obter o isolamento de uma forma quiral ou outra, quando o H_2O_2 forma complexos com outras espécies químicas. Em

nosso trabalho, utilizamos espécies inertes (gases nobres) justamente pelas suas notáveis características de baixa interatividade química. Os resultados demonstraram que a taxa de transição quiral de *cis* para *trans* é menor para todos os complexos de $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, com especial destaque para os complexos com gases nobres mais leves ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$). Estes resultados podem contribuir para investigações futuras no estudo e experimentação de formas de separação e obtenção dos enantiômeros *cis* ou *trans* da molécula H_2O_2 .

Considerações Finais e Perspectivas

Neste trabalho, apresentamos a caracterização da molécula peróxido de hidrogênio na presença e na ausência de gases nobres. Constatamos, a partir da construção de curvas de energia potencial, a existência de duas conformações quirais ou enantiômeros que são usualmente denominados de *cis* e *trans* separados cada um por duas barreiras, uma barreira-*cis* de maior energia (7.5595 kcal/mol) e uma barreira-*trans* de menor energia (1.0427 kcal/mol). A partir desta caracterização, foram obtidas as propriedades necessárias, tais como energias, frequências vibracionais e geometrias otimizadas de cada conformação, para calcular as taxas de transição entre as conformações quirais do peróxido de hidrogênio e complexos com gases nobres utilizando a Teoria do Estado de Transição. Todas as taxas foram obtidas de forma convencional e com correções de tunelamento de Wigner e de Eckart.

Em relação as barreiras que separaram as configurações quirais *cis* e *trans*, os resultados demonstraram que os Ng possuem o efeito de diminuir a barreira-*cis* e aumentar a barreira-*trans*. Sendo que para a barreira-*cis* a diminuição segue uma tendência de aumento crescente conforme considera-se complexos com maior massa ou mais elétrons, enquanto que a barreira-*trans* segue uma tendência de aumento conforme considera-se complexos com menor massa ou menos elétrons. Isto é, os efeitos são contrários em relação a cada uma das barreiras. Este comportamento não é estendido diretamente em relação a taxa de transição quiral, uma vez que esta não depende unicamente das alturas das barreiras. Além disso, as taxas de transição dependem da temperatura e podem apresentar comportamentos diferentes dependendo da mesma.

Os resultados obtidos mostraram que a taxa de transição quiral de *trans* para *cis* do peróxido de hidrogênio na presença dos gases nobres He e Ne foram menores em toda a faixa de temperatura de 4000-100 K, sendo que o complexo H₂O₂-Ne apresentou uma taxa menor que a do H₂O₂-He. Enquanto que para o complexo H₂O₂-Ar a taxa foi maior na faixa de temperatura de 150-100 K e para os complexos H₂O₂-Kr, H₂O₂-Xe e H₂O₂-Rn as taxas foram maiores na faixa de 200-100 K. Nestas faixas de temperaturas citadas, estes complexos facilitaram a taxa de transição quiral dos enantiômeros do peróxido de hidrogênio. Comparativamente, as taxas dos complexos seguiram uma ordem crescente, a medida que aumentam-se as massas e ou quantidades de elétrons dos complexos, a partir dos complexos H₂O₂-Ar até o H₂O₂-Rn. Estes comportamentos descritos foram evidenciados tanto para as taxas convencionais quanto para as taxas com correções de tunelamento de Wigner e Eckart.

Para a taxa de transição quiral de *cis* para *trans* do peróxido de hidrogênio na presença dos todos gases nobres, obtemos que ela diminuiu em toda a faixa de temperatura de 4000-100 K. O complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ novamente apresentou a menor das taxas de transição, seguido dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Desta forma, os gases nobres em relação a mudança de conformação dos enantiômeros de *cis* para *trans* agiu como uma espécie de conservante da quiralidade. Estes comportamentos descritos foram evidenciados tanto para as taxas convencionais quanto para as taxas com correções de tunelamento de Wigner e Eckart.

Uma vez que um sistema físico-químico tende buscar sempre o caminho de mínima energia em qualquer processo natural, então, é razoável supor que a barreira-*trans* desempenha um papel mais importante, pois esta é bem menor que a barreira-*cis*. O enriquecimento de enantiômeros do peróxido de hidrogênio vem sido discutido e até onde sabemos ainda não foi conseguido em grandes volumes, justamente pelo fato da barreira de energia que separa as conformações quirais, a barreira-*trans*, ser demasiadamente pequena. Os resultados obtidos mostraram que um pequeno aumento na altura da barreira-*trans*, que ocorre quando os gases nobre formam complexos com o peróxido de hidrogênio, é responsável por uma diminuição significativa na taxa de transição de *cis* para *trans*. Desta forma, estes efeitos podem vir a contribuir, mediante investigações futuras, na viabilização de separação de um ou de outro enantiômero da molécula H_2O_2 .

Com os resultados que foram obtidos, várias são as possibilidades de estudos futuros. Pretende-se pensar em investigar como outras moléculas quirais, mais complexas, se comportam na presença de gases nobres e como estes podem influenciar na taxa de transição quiral. Outra possibilidade é aumentar a quantidade de gases nobres em uma mesmo complexo de $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ e verificar os efeitos que isso pode gerar no sistema. Além disso, pode-se adicionar outras moléculas que não interajam quimicamente com o $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ e desta forma verificar se este terceiro elemento pode contribuir facilitando ou dificultando a mudança de conformações quirais. A quiralidade é um notável fenômeno natural que vem sendo investigado com grande interesse ao longo dos anos. Esperamos que o trabalho aqui desenvolvido possa servir de motivação para novas investigações, tanto em relação ao peróxido de hidrogênio quanto em relação a outras moléculas quirais.

Referências Bibliográficas

- [1] AQUILANTI, V.; CAGLIOTI, C.; CASAVECCHIA, P.; GROSSI, G.; LOMBARDI, A.; PALAZZETTI, F.; PIRANI, F. The astrochemical observatory: Computational and theoretical focus on molecular chirality changing torsions around O – O and S – S bonds. **AIP Conference Proceedings**, v. 1906, n. 1, p. 030010(1-2), 2017.
- [2] DU, F.; PARISE, B.; BERGMAN, P. Production of interstellar hydrogen peroxide (H₂O₂) on the surface of dust grains. **Astronomy & Astrophysics**, v. 538, p. A91, 2012.
- [3] EASTON, M. F.; MITCHELL, A. G.; WYNNE-JONES, W. F. K. The behaviour of mixtures of hydrogen peroxide and water. Part 1.-Determination of the densities of mixtures of hydrogen peroxide and water. **Trans. Faraday Soc.**, v. 48, p. 796-801, 1952.
- [4] MACIEL, G. S.; BITENCOURT, A. C. P.; RAGNI, M.; AQUILANTI, V. Studies of the dynamics around the O–O bond: Orthogonal local modes of hydrogen peroxide. **Chemical Physics Letters**, v. 432, n. 4, p. 383-390, 2006.
- [5] TUR, E.; BOLTON, L.; CONSTANTINE, B. E. Topical hydrogen peroxide treatment of ischemic ulcers in the guinea pig: Blood recruitment in multiple skin sites. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 33, p. 217-221, 1995.
- [6] KON, Y.; TANAKA, S.; SATO, K. Clean and practical oxidation using hydrogen peroxide. **Synthesiology**, v. 8, n. 1, p. 15-26, 2015.
- [7] WEIJDEN, F. V. D.; SLOT, D. E. Oral hygiene in the prevention of periodontal diseases: the evidence. **Periodontology 2000**, v. 1, n. 55, p. 104-123, 2011.
- [8] ZHU, G.; WANG, Q.; LU, S.; NIU, Y. Hydrogen Peroxide: A Potential Wound Therapeutic Target. **Medical Principles and Practice**, v. 26, p. 301-308, 2017.
- [9] ANGELOVA, M. B.; PASHOVA, S. B.; SPASOVA, B. K.; VASSILEV, S. V.; SLOKOSKA, L. S. Oxidative stress response of filamentous fungi induced by hydrogen peroxide and paraquat. **Mycological Research**, v. 109, p. 150-158, 2005.
- [10] BORDEN, C. R. C. Diseases of the Ear, Nose and Throat: Third Paper: Mastoiditis. **The American Journal of Nursing**, v. 16, p. 606-609, 1916.
- [11] SMITH, R. M. **Applications of Solid Phase Microextraction**. The Royal Society of Chemistry, 1999.

- [12] FRENCH, L. K.; HOROWITZ, B. Z.; MCKEOWN, N. J. Hydrogen peroxide ingestion associated with portal venous gas and treatment with hyperbaric oxygen: a case series and review of the literature. **Clinical Toxicology**, v. 48, n. 6, p. 533-538, 2010.
- [13] BERGMAN, P.; PARISE, B.; LISEAU, R.; LARSSON, B.; OLOFSSON, H.; MENTEN, K. M.; GÜSTEN, R. Detection of interstellar hydrogen peroxide. **Astronomy & Astrophysics**, v. 531, p. L8(1-4), 2011.
- [14] MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.
- [15] HUNT, R. H.; LEACOCK, R. A.; PETERS, C. W.; HECHT, K. T. Internal-Rotation in Hydrogen Peroxide: The Far-Infrared Spectrum and the Determination of the Hindering Potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 6, p. 1931-1946, 1965.
- [16] MINELLI, A.; CONTRAFATTO, G. **Biological science fundamentals and systematics**. Eolss Publishers Co Ltd, v. 1, 2009.
- [17] MITRA, S.; CHOPRA, P. C. Chirality and anaesthetic drugs: A review and an update. **Indian Journal of Anaesthesia**, v. 6, n. 6, p. 556-562, 2011.
- [18] BALL, R.; BRINDLEY, J. The Life Story of Hydrogen Peroxide III: Chirality and Physical Effects at the Dawn of Life. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 46, n. 1, p. 81-93, 2016.
- [19] AI NGUYEN, L.; HE, H.; PHAM-HUY, C. Chiral Drugs: An Overview. **International journal of biomedical science: IJBS**, v. 6, p. 85-100, 2006.
- [20] LIN, G.-Q.; YOU, Q.-D.; CHENG, J.-F. **Chiral Drugs: Chemistry and Biological Action**. Wiley, ed. 1, 2011.
- [21] CHHABRA, N.; LASERI, M.; PADMANABHAN, D. A review of drug isomerism and its significance. **International journal of applied and basic medical research**, v. 3, p. 16-18, 2013.
- [22] RONCARATTI, L.; LEAL, L.; PIRANI, F.; AQUILANTI, V.; SILVA, G.; GARGANO, R. Chirality of weakly bound complexes: The potential energy surfaces for the hydrogen-peroxide-noble-gas interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, p. 134309, 2014.
- [23] CHANG, R. **General Chemistry: The Essential Concepts**. McGraw-Hill, ed. 7, 2008.
- [24] NESTOR, J. R. Optogalvanic spectra of neon and argon in glow discharge lamps. **Appl. Opt.**, v. 21, n. 22, p. 4154-4157, 1982.
- [25] TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C.; KLIPPENSTEIN, S. J. Current Status of Transition-State Theory. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12771-12800, 1996.

- [26] WIGNER, E. P. **Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen**. In: *The Collected Works of Eugene Paul Wigner*, p. 96-109. Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [27] ECKART, C. The Penetration of a Potential Barrier by Electrons. **Phys. Rev.**, v. 35, p. 1303-1309, 1930.
- [28] EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107-115, 1935.
- [29] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the Quantum Theory of Molecules: translated by S. M. Blinder. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.
- [30] HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. **Reports on Progress in Physics**, v. 11, n. 1, p. 113-143, 1947.
- [31] ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Phys.**, v. 23, p. 69-89, 1951.
- [32] BITENCOURT, A. C. P.; RAGNI, M.; MACIEL, G. S.; AQUILANTI, V.; PRUDENTE, F. V. Level distributions, partition functions, and rates of chirality changing processes for the torsional mode around O-O bonds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 15, p. 154316, 2008.
- [33] FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, Revision B.01, 2009.
- [34] POLANYI, M.; WIGNER, E. Über die Interferenz von Eigenschwingungen als Ursache von Energieschwankungen und chemischer Umsetzungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 139A, p. 439-452, 2017.
- [35] LEWIS, W. C. M. **XLI.-Studies in catalysis. Part IX. The calculation in absolute measure of velocity constants and equilibrium constants in gaseous systems**. In: *Selected Readings in Chemical Kinetics*, p. 36-40. Pergamon, 1967.
- [36] SURYANARAYANA, C. **Experimental Techniques in Materials and Mechanics**. Taylor and Francis, 2011.
- [37] ARRHENIUS, S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 4U, p. 226-248, 1889.
- [38] ZEWAIL, A. H. **Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States**. In: *Atomic and Molecular Beams*, p. 415-476. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [39] ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Physical Chemistry: Quanta, Matter, and Change**. OUP Oxford, 2013.
- [40] HENKELMAN, G.; JOHANNESSON, G.; JONSSON, H. **Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry**. In: *Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths*, p. 269-302. Springer Netherlands, 2002.

- [41] KIM, Y. Rate Constants and the Kinetic Isotope Effects in Multi-Proton Transfer Reactions: A Case Study of $\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{Cl}_2$ Reactions with Water Clusters with Canonical Variational Transition State Theory using a Direct Ab Initio Dynamics Approach. **RSC Theoretical and Computational Chemistry Series**, p. 55-76, 2013.
- [42] MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology: the 'Gold Book'**. WileyBlackwell, ed. 2, 1997.
- [43] RAMALHO, S. S.; DA CUNHA, W. F.; BARRETO, P. R. P.; NETO, P. H. O.; RONCARATTI, L. F.; E SILVA, G. M.; GARGANO, R. Thermal Rate Constant Calculation of the $\text{NF} + \text{F}$ Reactive System Multiple Arrangements. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 29, p. 8248-8254, 2011.
- [44] BELL, R. P. The tunnel effect correction for parabolic potential barriers. **Trans. Faraday Soc.**, v. 55, p. 1-4, 1959.
- [45] TRUHLAR, D. G.; ISAACSON, A. D.; GARRETT, B. C. **Generalized Transition State Theory**. In: Theory of Chemical Reaction Dynamics, M. Baer (ed), v. 4, p. 65-137. CRC Press, 1985.
- [46] BELL, R. **The tunnel effect in chemistry**. Routledge, Chapman & Hall, Incorporated, 1980.
- [47] SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Dover Publications, 1989.
- [48] SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. **Modern Quantum Mechanics**. Addison-Wesley, 2011.
- [49] JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. Wiley, 1975.
- [50] KOLOS, W. **Advances in Quantum Chemistry**. In: Adiabatic Approximation and Its Accuracy, v. 5, p. 99-133. Academic Press, 1970.
- [51] FADDEEV, L. D.; KHALFIN, L. A.; KOMAROV, I. V. **V. A. Fock - Selected Works: Quantum Mechanics and Quantum Field Theory**. CRC Press, 2004.
- [52] SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra. **Phys. Rev.**, v. 34, p. 1293-1322, 1929.
- [53] BACHRACH, S. M. **Computational Organic Chemistry**. Wiley, 2007.
- [54] PIELA, L. **Ideas of Quantum Chemistry**. Elsevier Science, 2006.
- [55] SLATER, J. C. Analytic Atomic Wave Functions. **Phys. Rev.**, v. 42, p. 33-43, 1932.
- [56] HALL, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 205, n. 1083, 1951.
- [57] SHERRILL, C. D.; SCHAEFER, H. F. **The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches**. In: Advances in Quantum Chemistry, v. 34, p. 143-269. Academic Press, 1999.

- [58] KÜMMEL, H. G. A biography of the coupled cluster method. **International Journal of Modern Physics B**, v. 17, n. 28, p. 5311-5325, 2003.
- [59] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864-B871, 1964.
- [60] MORGON, N.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, p. 44-55, 1995.
- [61] MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Phys. Rev.**, v. 46, p. 618-622, 1934.
- [62] LEWARS, E. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. Springer, 2003.
- [63] MORGON, N.; CUSTODIO, R. **Funções de Base: O Ajuste Variacional**. *Chemkeys*. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2001/02/18/funcoes-de-base-o-ajuste-variacional/>>. Acesso em: 10 jan. 2017.
- [64] ARRUDA, P. M. **Algumas Considerações Sobre Conjuntos de Base para Cálculos de Propriedades Elétricas**, 2009. 133 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- [65] DUNNING JR., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.
- [66] WOON, D. E.; DUNNING JR., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1358-1371, 1993.
- [67] WOON, D. E.; DUNNING JR., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 4, p. 2975-2988, 1994.
- [68] WILSON, A. K.; WOON, D. E.; PETERSON, K. A.; DUNNING JR., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 16, p. 7667-7676, 1999.
- [69] PETERSON, K. A.; FIGGEN, D.; GOLL, E.; STOLL, H.; DOLG, M. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 21, p. 11113-11123, 2003.
- [70] BALBUENA, P. B.; SEMINARIO, J. M. **Molecular Dynamics: From Classical to Quantum Methods**. Elsevier, 1999.
- [71] CHALASINSKI, G.; SZCZESNIAK, M. M. Origins of Structure and Energetics of van der Waals Clusters from ab Initio Calculations. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, p. 1723-1765, 1994.

- [72] BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. 4, p. 553-566, 1970.
- [73] LOPES, J. F.; ROCHA, W. R.; SANTOS. An investigation of the BSSE effect on the evaluation of Ab Initio interaction energies for cisplatin-water complexes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 887-896, 2010.
- [74] HSDB. **National Center for Biotechnology Information: PubChem Compound Database**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/784>>. Acesso em: 8 jan., 2018.
- [75] ATKINS, P. 2010. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. OUP Oxford, 2010.
- [76] KHRIACHTCHEV, L.; PETTERSSON, M.; RUNEBERG, N.; LUNDELL, J.; RASANEN, M. A Stable Argon Compound. **Nature**, v. 406, p. 874-876, 2000.
- [77] DE, A. K. **A Text Book of Inorganic Chemistry**. New Age International, 2007.
- [78] PILLAI, S. O. **Rudiments Of Material Science**. New Age International, 2005.
- [79] ISRAELACHVILI, J. N. **chapter 6 - Van der Waals Forces**. In: *Intermolecular and Surface Forces*, ed. 3, p. 107-132. Academic Press, 2011.
- [80] TANOUE, L. T.; MATTHAY, R. A. **Lung Cancer, An Issue of Clinics in Chest Medicine**. Elsevier Health Sciences, 2011.
- [81] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Elsevier, 1984.
- [82] WILLOCK, D. **Molecular Symmetry**. John Wiley & Sons, 2009.
- [83] BARRETO, P. R. P.; VILELA, A. F. A.; GARGANO, R. A simple program to determine the reaction rate and thermodynamic properties of reacting system. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 664-665, p. 135-143, 2003.
- [84] TRUHLAR, D. G.; BROWN, F. B.; STECKLER, R.; ISAACSON, A. D. **The Representation and use of Potential Energy Surfaces in the Wide Vicinity of a Reaction Path for Dynamics Calculations on Polyatomic Reactions**. In: *The Theory of Chemical Reaction Dynamics*, D. C. Clary (ed), p. 285-329. Springer Netherlands, 1986.