

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

HUGO TEOLFE FELIPE SILVA

**EFEITO ISOTÓPICO DEVIDO AO MUÔNIO NAS  
TAXAS DE TRANSIÇÕES QUIRAIS EM COMPLEXOS  
FORMADOS POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E  
GASES NOBRES**

BRASÍLIA

26 DE AGOSTO DE 2022



Hugo Teolfe Felipe Silva

**Efeito Isotópico Devido ao Muônio nas Taxas de  
Transições Quirais em Complexos Formados por Peróxido  
de Hidrogênio e Gases Nobres**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
ao Instituto de Física da Universidade de  
Brasília como parte dos requisitos necessários  
à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Ricardo Gargano

Coorientador: Yuri Alves De Oliveira Só

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

26 de Agosto de 2022

# Agradecimentos

Uma boa jornada não acontece sem que personagens cativantes ajudem a mover a história. O mesmo acontece na vida, onde bons momentos são sempre cercados de grandes influências. Se tiver sorte, os momentos ruins também estarão rodeados de amigos, família e pessoas que torcem por você. Aqui cito algumas dessas pessoas, que estiveram presentes nos momentos bons e também nos ruins durante minha formação.

Começo pela minha casa, agradecendo à minha mãe **Alcineia Teolfé**, ao meu pai **Edson Antônio** e ao meu irmão **Daniel Teolfé** por estarem sempre ao meu lado e por sempre me apoiarem durante o processo da graduação.

Agradeço, então, aos meus queridos amigos: **Babi, Anakin, Natália, Ana, Karol, Ramon, William, Fabrício, Geovana, Isa, Sérgio e Lorena** , cujos momentos juntos me inspiraram e cujas brincadeiras trouxeram a leveza que nos faz continuar.

Agradeço também aos meus colegas de curso **Luska, Baran, Calebe, Raul, Bruno, Manel, Lucas, Laura, Isabella e Kayo**, que caminharam junto a mim ou me mostraram o caminho a se trilhar.

Agradeço também a pessoa que mais me apoiou durante a minha formação e que mais me apoia em tudo que eu faço. Minha companheira, **Flávia Simões de Ataíde**, por todos os momentos juntos e por todo o suporte, teria sido muito mais difícil sem você.

Por fim, agradeço a todos os professores do instituto e a todas as pessoas que fizeram parte da minha formação. Em especial ao meu orientador **Ricardo Gargano**, pela paciência, disponibilidade e confiança depositados em mim e ao meu coorientador **Yuri Só**, cuja organização e conhecimento tornaram possível a execução desse trabalho.

# Resumo

O Peróxido de Hidrogênio tem sido um componente amplamente utilizado e estudado desde a sua descoberta, em 1818. Passando por aplicações na medicina até a geração de energia elétrica, o composto é rico em características atrativas para indústria e para a ciência. Uma das características importantes deste componente é sua quiralidade, sendo a molécula mais simples a apresentar esta propriedade. Em 2014 um estudo foi feito para caracterizar a superfície de energia potencial do Peróxido de Hidrogênio na presença de gases nobres. Em 2019, esse estudo foi continuado mostrando a taxa de transição entre conformações quirais do  $\text{H}_2\text{O}_2$  puro e em complexos de  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn}$ ) em função da temperatura. No presente trabalho, apresentamos o efeito isotópico do Muônio (isótopo mais leve do átomo de hidrogênio) sobre as taxas de transição, isto é, investigamos as taxas de transição entre as conformações quirais do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e complexos com gases nobres  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn}$ ) em função da temperatura. As geometrias, energias e frequências, necessárias para o cálculo das taxas com e sem correções de tunelamento, foram calculadas no nível de cálculo e conjunto de funções de base MP2(full)/aug-cc-pVTZ como implementado no pacote computacional *Gaussian 09* e os resultados foram tratados usando a Teoria do Estado de Transição (TST). Os resultados obtidos sugerem um aumento significativo para as taxas de transição. Para a TST convencional e com correção de Wigner, a 100 K, houve um aumento da ordem de  $10^2$  nas taxas de transição, entre conformações Cis e Trans e um aumento da ordem de  $10^7$  para a mesma transição com correção de Eckart. Para as transições do Poço Trans para o Poço Cis, a 100 K, houve um aumento da ordem de  $10^1$  para a taxa convencional e de  $10^2$  para a taxa com correção de Wigner. A correção de Eckart não convergiu para essas transições.

**Palavras-chaves:** Peróxido de Hidrogênio, Muônio, Gases Nobres, Teoria do Estado de Transição, Quiralidade.



# Abstract

Since its discovery in 1818, Hydrogen Peroxide has been a widely used and studied component. With a variety of applications from medical science to the possibility of generating energy through fuel cells, the component has appealing properties for the industry and for science. One of the important characteristics of Hydrogen Peroxide is its chirality, it being the most simple component to possess such property. In 2014, a study was made to characterize the Potential Energy Surface of isolated Hydrogen Peroxide and in complexes with noble gases. In 2019, the study was complemented bringing the chiral rate of pure  $\text{H}_2\text{O}_2$  and for the complexes  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$  and  $\text{Rn}$ ) as a function of the temperature. In this study we consider the isotopic effect of Muonium (the lightest Hydrogen isotope) over this chiral rate, i.e. we investigate the chiral rate for pure  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  and for the complexes  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$  and  $\text{Rn}$ ) as a function of the temperature. To do so we need the energies, frequencies and geometries of the systems, which were acquired through the computational package *Gaussian 09*, in the level  $\text{MP2}(\text{full})/\text{aug-cc-pVTZ}$ . The results were then treated with Transition-state Theory, so we could obtain the conventional chiral rates as well as the ones corrected with Wigner and Eckart potentials. We obtained a significant increase for the chiral rates with Muonium. For transitions between Cis and Trans conformations, at 100 K, there was an increase of the order of  $10^2$  in the transition rates and an increase of the order of  $10^7$  for the same transition with Eckart correction. For the transitions between the Trans and Cis conformations there was an increase of the order of  $10^1$  for the conventional rate and of  $10^2$  for the Wigner-corrected rate. Eckart's correction did not converge for these transitions.

**Keywords:** Hydrogen Peroxide, Muonium, Noble Gases, Transition-state Theory, Chirality.

# Lista de ilustrações

Figura 1	– Curva de energia potencial do Peróxido de Hidrogênio, $H_2O_2$ , em função do ângulo de torção $\theta = \theta_1 - \theta_2$ . Fonte: (Só; GARGANO, 2018) . . . . .	16
Figura 2	– Energia, em meV, da molécula de $Mu_2O_2$ em função do ângulo de torção (graus). Passando respectivamente pela Barreira Cis ( $0^\circ$ ), o Poço Cis ( $112.8^\circ$ ), Barreira Trans ( $180^\circ$ ) e Poço Trans ( $247.2^\circ$ ) . . . . .	17
Figura 3	– Representação ilustrativa do Muônio (Mu), formado por um anti-múon ( $\mu^+$ ) e um elétron orbital (e). . . . .	18
Figura 4	– Representação da estrutura do TS. A curva representa o <i>caminho de mínima energia</i> (CME). À esquerda os reagentes, que formam o TS e podem decair em produtos, à direita. . . . .	21
Figura 5	– Geometria para a molécula $Mu_2O_2$ na configuração de Barreira Cis. . . . .	50
Figura 6	– Geometria para a molécula $Mu_2O_2$ na configuração de Poço Cis. . . . .	50
Figura 7	– Geometria para a molécula $Mu_2O_2$ na configuração de Barreira Trans. . . . .	51
Figura 8	– Geometria para a molécula $Mu_2O_2$ na configuração de Poço Trans. . . . .	51
Figura 9	– Taxas de transição quiral convencional (C) e com correções de tunelamento de Wigner (W) e Eckart (E) (para a temperatura variando de 100 a 4000K) entre as conformações Cis e Trans para o $H_2O_2$ puro, $Mu_2O_2$ puro e complexos $H_2O_2$ -Ng e $Mu_2O_2$ -Ng (Ng = He, Ne e Ar). . . . .	55
Figura 10	– Taxas de transição quiral convencional (C) e com correções de tunelamento de Wigner (W) e Eckart (E) (para a temperatura variando de 100 a 4000K) entre as conformações Cis e Trans para o $H_2O_2$ puro, $Mu_2O_2$ puro e complexos $H_2O_2$ -Ng e $Mu_2O_2$ -Ng (Ng = Kr, Xe e Rn). . . . .	56
Figura 11	– Taxas de transição quiral convencional (C) e com correções de tunelamento de Wigner (W) (para a temperatura variando de 100 a 4000K) entre as conformações Trans e Cis para o $H_2O_2$ puro, $Mu_2O_2$ puro e complexos $H_2O_2$ -Ng e $Mu_2O_2$ -Ng (Ng = He, Ne e Ar). . . . .	57
Figura 12	– Taxas de transição quiral convencional (C) e com correções de tunelamento de Wigner (W) (para a temperatura variando de 100 a 4000K) entre as conformações Trans e Cis para o $H_2O_2$ puro, $Mu_2O_2$ puro e complexos $H_2O_2$ -Ng e $Mu_2O_2$ -Ng (Ng = Kr, Xe e Rn). . . . .	58
Figura 13	– Tempo de vida em pico-segundos dos complexos $Mu_2O_2$ -Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr e Xe) em função da temperatura (100 - 4000 K) em Kelvin. . . . .	71



# Lista de tabelas

Tabela 1	– Geometria para a molécula $\text{Mu}_2\text{O}_2$ pura . . . . .	50
Tabela 2	– Geometria para a molécula $\text{Mu}_2\text{O}_2$ pura . . . . .	50
Tabela 3	– Geometria para a molécula $\text{Mu}_2\text{O}_2$ pura . . . . .	51
Tabela 4	– Geometria para a molécula $\text{Mu}_2\text{O}_2$ pura . . . . .	51
Tabela 5	– Frequências, $\nu_i$ em $\text{cm}^{-1}$ , para o $\text{Mu}_2\text{O}_2$ puro e em complexos com complexos Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) para os modos normais de vibração nas configurações de Poço Cis, Poço Trans, Barreira Cis e Barreira Trans. . . . .	52
Tabela 6	– Energia eletrônica total para o $\text{Mu}_2\text{O}_2$ puro e em complexos com Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) . . . . .	53
Tabela 7	– Constantes para transições do Poço Trans para o Poço Cis, para taxas convencionais (C), com correção de Wigner (W) e com correção de Eckart (E), para os complexos $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ . . . . .	59
Tabela 8	– Constantes para transições do Poço Cis para o Poço Trans, para taxas convencionais (C) e com correção de Wigner (W), para os complexos $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ . Aqui não há correção de Eckart devido a não convergência das taxas com esta correção. . . . .	59
Tabela 9	– Razão das taxas de transição quirais entre as conformações Poço Trans e Poço Cis para o $\text{Mu}_2\text{O}_2$ e o $\text{H}_2\text{O}_2$ isolados e na presença de gases nobres. A razão foi feita para a taxa convencional (C), com correção de Wigner (W) e correção de Eckart(E). . . . .	60
Tabela 10	– Razão das taxas de transição quirais entre as conformações Poço Cis e Poço Trans para o $\text{Mu}_2\text{O}_2$ e o $\text{H}_2\text{O}_2$ isolados e na presença de gases nobres. A razão foi feita para a taxa convencional (C) e com correção de Wigner (W). . . . .	60
Tabela 11	– Geometrias obtidas através do <i>Gaussian09</i> para os complexos $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-He}$ (à esquerda) e $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ (à direita) para as configurações de barreira cis, poço cis, barreira trans e poço trans . . . . .	67
Tabela 12	– Geometrias obtidas através do <i>Gaussian09</i> para os complexos $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ (à esquerda) e $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ (à direita) para as configurações de barreira cis, poço cis, barreira trans e poço trans . . . . .	68
Tabela 13	– Geometrias obtidas através do <i>Gaussian09</i> para os complexos $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ (à esquerda) e $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ (à direita) para as configurações de barreira cis, poço cis, barreira trans e poço trans . . . . .	69



# Lista de abreviaturas e siglas

TST	Teoria do Estado de Trasição ( <i>Transition State Theory</i> )
TS	Estado de Transição ( <i>Trasition State</i> )
BO	Aproximação de Born-Oppenheimer
HF	Hartree-Fock
MP	Møller-Plesset
Ng	Gases Nobres ( <i>Noble Gases</i> )



# Lista de símbolos

$T$	temperatura
$q$	função de partição
$q^\circ$	função de partição em condições padrão
$E_a$	energia de ativação
$S$	entropia
$U$	energia interna
$H$	entalpia
$G$	energia livre de Gibbs
$A$	energia livre de Helmholtz
$K_{TS}$	constante de quase-equilíbrio



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>O Muônio</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Teoria do Estado de Transição</b> . . . . .	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Equação de Eyring</b> . . . . .	<b>20</b>
<b>2.3</b>	<b>Mecânica Estatística</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>2.4</b>	<b>O Problema Eletrônico</b> . . . . .	<b>34</b>
2.4.1	A Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	35
<b>2.5</b>	<b>A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset</b> . . . . .	<b>38</b>
2.5.1	O Método de Hartree-Fock . . . . .	38
2.5.2	A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset . . . . .	43
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>3.1</b>	<b>Geometrias, Frequências e Energias</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>3.2</b>	<b>Taxas de transições quirais</b> . . . . .	<b>53</b>
	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>63</b>
	<b>ANEXOS</b> . . . . .	<b>65</b>
	<b>ANEXO A – GEOMETRIAS PARA OS COMPLEXOS FORMADOS POR MUÔNIO E GASES NOBRES</b> . . . . .	<b>67</b>
	<b>ANEXO B – TEMPO DE VIDA DOS COMPLEXOS FORMADOS POR MUÔNIO E GASES NOBRES</b> . . . . .	<b>71</b>





# 1 Introdução

Descoberto em Julho de 1818 por Louis-Jacques Thénard, o Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), comumente conhecido como água oxigenada, é um importante componente de pesquisa devido suas características (WERNIMONT *et al.*, 1999). Essas são de amplo interesse para diversas áreas, como a Física, Biologia, Medicina e Ecologia. O uso do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é amplo e suas primeiras aplicações na medicina tinham propósitos diversos, desde a detecção de úlceras na bexiga até o uso antisséptico (BAILEY; RIZK, 2021). Ainda há, atualmente, uma grande variedade do seu uso na medicina devido aos seus efeitos homeostáticos e antissépticos, podendo ser aplicado em cirurgia geral e neurocirurgias, bem como na ortopedia e em tratamento dermatológicos (BAILEY; RIZK, 2021).

Fora da medicina o Peróxido de Hidrogênio também pode ser utilizado como combustível de propulsão, como elaborado por Wernimont *et al.* em (WERNIMONT *et al.*, 1999). Outro uso interessante está na geração de eletricidade através de células de combustível, possuindo vantagens sobre o Hidrogênio e gerando nada além de água como resíduo químico (FUKUZUMI; YAMADA; KARLIN, 2012).

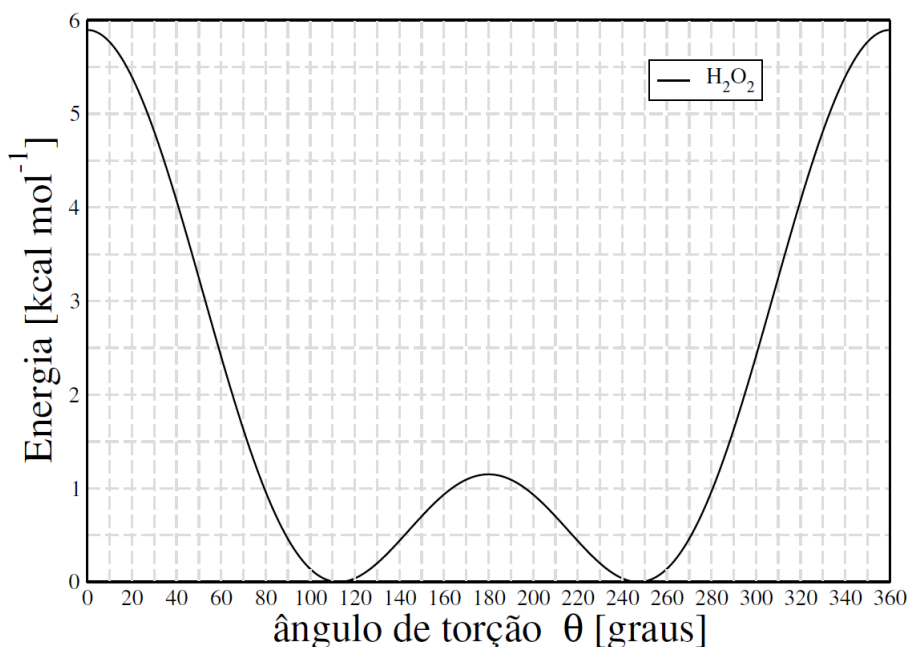
Uma característica importante do Peróxido de Hidrogênio é a sua quiralidade, além de ser o mais simples dos peróxidos, esta molécula também é a mais simples a apresentar quiralidade. A quiralidade diz respeito a organização de uma molécula e ela é dita quiral quando sua imagem espelhada não pode ser sobreposta à sua geometria real, nem por translação nem por rotação. Um exemplo simples de quiralidade é o das mãos, com as palmas apontadas para o chão e com as pontas dos polegares encostadas, podemos ver que as mãos não podem ser sobrepostas. Esta propriedade das mãos dá nome à característica de quiralidade, que vem do grego *kheir* que significa *mão*.

Moléculas quirais possuem a mesma fórmula química, entretanto, se organizam de formas diferentes. Um exemplo famoso do estudo das quiralidade está relacionado ao caso da talidomida. A talidomida foi lançada no mercado alemão, em 1957, pela empresa Chemie Grünenthal e sua compra podia ser realizada sem receita médica. Inicialmente um calmante para ajudar com o sono, a talidomida logo passou a ser usada por gestantes como uma forma de aliviar o enjoo. Sem um estudo rigoroso dos efeitos do remédio, pacientes passaram a relatar neuropatias periféricas, isto é, apresentavam câibras fortes, perda de coordenação motora e fraqueza muscular. Posteriormente, as gestantes que ingeriam os produtos com determinada frequência tiveram complicações na gestação, com a possível ocorrência da má formação do feto (MORO; INVERNIZZI, 2017).

O estudo de uma molécula quiral mais simples pode gerar ferramentas para a análise de moléculas mais complexas. Estudos a respeito da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em complexos

com gases nobres, tais como a caracterização da superfície de energia potencial (RON-CARATTI et al., 2014) e o estudo das taxas de transição entre conformações quirais (Só et al., 2019) foram realizados em literatura recente.

A Figura 1 mostra a curva de energia potencial do Peróxido de Hidrogênio, construída a partir do corte da superfície de energia potencial ao longo da coordenada de torção  $\theta = \theta_2 - \theta_1$ , onde  $\theta$ ,  $\theta_2$  e  $\theta_1$  representam as posições absolutas e relativas das duas ligações OH do Peróxido de Hidrogênio. Pode-se também observar a partir desta figura as duas configurações quirais, localizadas nos denominados Poço Cis e Poço Trans e estes estão separados por duas barreiras: Barreira Cis, com mais alta energia, e Barreira Trans, com menor energia.

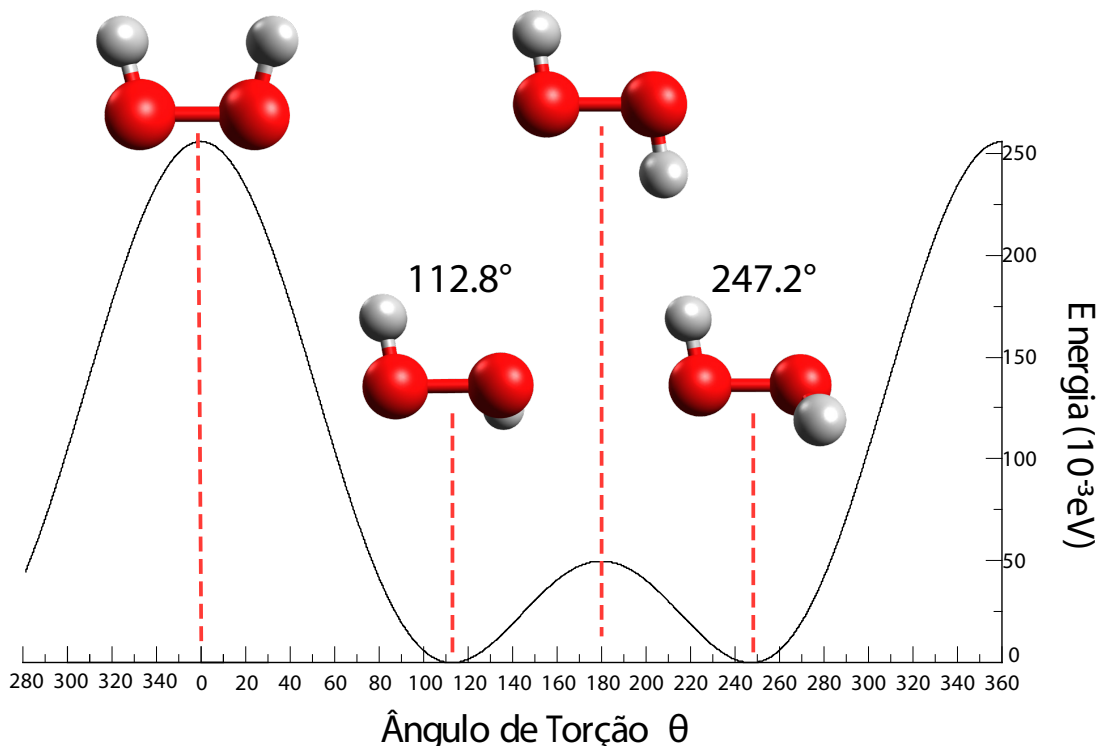


**Figura 1** – Curva de energia potencial do Peróxido de Hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em função do ângulo de torção  $\theta = \theta_1 - \theta_2$ . Fonte: (Só; GARGANO, 2018)

Neste trabalho, visamos aprofundar os estudos sobre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (molécula isolada) e os complexos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). Analisando os efeitos da substituição do Hidrogênio pelo seu isótopo mais leve, o Muônio (cuja massa é 9 vezes menor que a do Hidrogênio), sobre as taxas de transição entre as suas conformações quirais. O efeito isotópico é dado pela mudança de um dos componentes de uma molécula por um de seus isótopos. No caso deste trabalho, o efeito isotópico se dá pela substituição do Hidrogênio pelo Muônio. Os gases nobres são utilizados devido a sua baixa reatividade, gerando interações do tipo van der Waals (ou de longo alcance) que interagem sem a promoção do rompimento da estrutura da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O perfil de energia das transições tratadas neste trabalho se encontra na figura 2. As geometrias, da esquerda para a direita, são respectivamente a de *Barreira Cis*, *Poço*

*Cis*, *Barreira Trans* e *Poço Trans*. Vale destacar que a energia do poço foi transladada para o zero, possibilitando uma melhor visualização da curva.

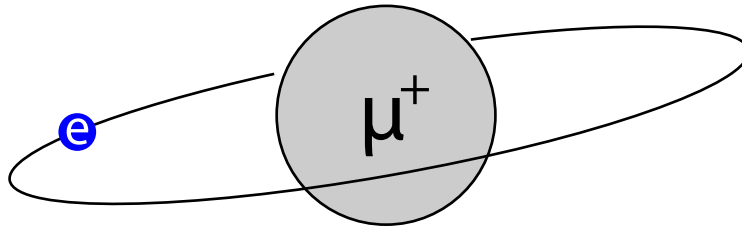


**Figura 2** – Energia, em meV, da molécula de  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  em função do ângulo de torção (graus). Passando respectivamente pela Barreira Cis ( $0^\circ$ ), o Poço Cis ( $112.8^\circ$ ), Barreira Trans ( $180^\circ$ ) e Poço Trans ( $247.2^\circ$ )

## 1.1 O Muônio

O Hidrogênio ou Prótio foi, por muito tempo, considerado o átomo mais simples existente, sendo composto por um único próton com um único elétron orbital. Isso muda com a descoberta de novas partículas elementares, como o múon e o tau. O múon ( $\mu^-$ ) é, assim como o elétron, um lépton. Sendo assim, o múon é uma partícula elementar que respeita a estatística de Fermi-Dirac, com função de onda antissimétrica. Assim como a maior parte das partículas conhecidas, o múon possui uma antipartícula: o antimúon ou múon positivo ( $\mu^+$ ). O tempo de vida médio de um múon positivo é da ordem de  $2,2 \times 10^{-6}$  segundos, sendo assim, são considerados compostos instáveis. Apesar de sua natureza volátil, o múon ainda possui um tempo de vida longo suficiente para realizar interações e se associar quimicamente, uma vez que isso ocorre na ordem de nano segundos (WALKER, 1983). Com esse tipo de associação o múon é capaz de realizar reações químicas simples.

Um dos componentes que pode ser formado por um antimúon é o Muônio, de símbolo  $\text{Mu}$ . O Muônio é uma estrutura semelhante à um átomo, sendo o seu “núcleo” formado por um antimúon e tendo um elétron orbital. Com essa estrutura, uma vez que



**Figura 3** – Representação ilustrativa do Muônio (Mu), formado por um anti-múon ( $\mu^+$ ) e um elétron orbital (e).

o  $\mu^+$  tem a mesma carga do próton, podemos considerar o Muônio como um isótopo mais leve do Hidrogênio. O Muônio possui um núcleo nove vezes mais leve que o Hidrogênio, sendo que sua massa é de  $105,7 \text{ MeV}/c^2$ . Apesar da massa menor que a do próton, o múon positivo ainda é muito mais massivo que o elétron, sendo cerca de 207 vezes mais pesado. Dessa forma, a aproximação de Born-Oppenheimer pode ser utilizada. Os orbitais eletrônicos do Muônio são equivalentes aos do Hidrogênio e esse possui, essencialmente, a mesma estrutura eletrônica do prótio, do deutério e do trítio. (WALKER, 1983)

## 2 Metodologia

### 2.1 Teoria do Estado de Transição

A Teoria do Estado de Transição (TST), também conhecida como Teoria do Complexo Ativado, foi desenvolvida por Eyring e, concomitantemente, por Polanyi e Evans. A TST permite determinar a taxa de reação em função da temperatura de reações químicas e se baseia na equação empírica de Arrhenius que, por sua vez, se baseou nos trabalhos de von't Hoff. De acordo com este, a variação da constante de velocidade de reação com a temperatura é dada por:

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (2.1)$$

em que  $k$  é a constante de velocidade da reação,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases (em  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta. A  $E_a$  pode ser interpretada como a energia necessária para que a reação ocorra. Se consideramos que  $E_a$  é independente da temperatura, podemos diferenciar ambos os lados da equação:

$$d \ln k(T) = \frac{E_a}{RT^2} dT \quad (2.2)$$

E depois integrá-la:

$$\int d \ln k(T) = \int \frac{E_a}{RT^2} dT \quad (2.3)$$

Assim, temos:

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.4)$$

Podemos exponenciar os dois lados da equação para encontrar uma relação para  $k(T)$ :

$$e^{\ln k(T)} = e^{\ln A} e^{-E_a/RT} \quad (2.5)$$

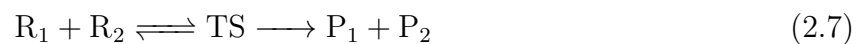
Assim, obtemos a *Equação de Arrhenius*:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.6)$$

Em que  $A$  é denominado fator pré-exponencial e está associado ao número de colisões entre moléculas que ocorre durante a reação.

## 2.2 Equação de Eyring

Para desenvolver a TST devemos primeiro assumir que, para determinadas reações, existe uma estrutura chamada de Estado de Transição (TS). Esta estrutura se trata de um ponto de equilíbrio instável (um ponto de máximo para coordenada de reação) em que os produtos podem decair em reagentes ou retornar ao seu estado inicial de produto. O TS se trata de um ponto crítico de aglomeração dos átomos envolvidos na reação. Podemos escrever a reação química que passa por um TS da seguinte forma:



Uma molécula não-linear tem  $3N - 6$  modos normais de vibração. Nos estados estáveis (reagentes ou produtos), todos os modos normais são caracterizados por frequências reais. Em um TS,  $3N - 5$  dos modos têm frequência reais, mas um dos modos tem frequência imaginária, já que a TS se trata de um ponto de sela. Uma forma de ver esse problema é considerar uma força do tipo mola:

$$F(x) = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (2.8)$$

Resolvendo a equação diferencial, obtemos:

$$x(t) = A \sin 2\pi\nu t \quad ; \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Já que para uma força conservativa podemos escrever que a força é o negativo do gradiente do potencial. Para nosso exemplo, o potencial é dado por:

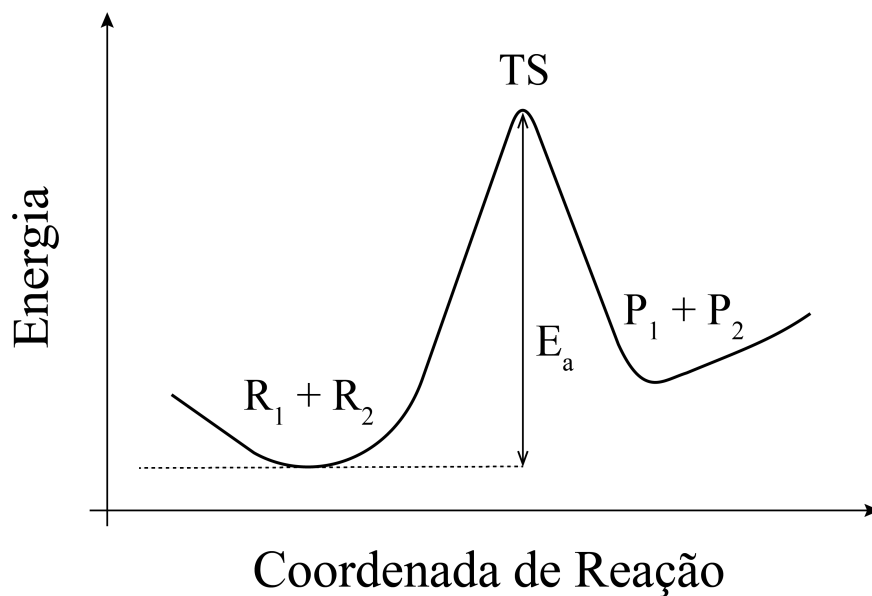
$$-\frac{dV(x)}{dx} = -kx \implies V(x) = \frac{1}{2}kx^2. \quad (2.10)$$

Caso a concavidade do potencial seja voltada para baixo, como é o caso do TS, temos que a constante de força  $k$  é negativa. Como a frequência depende da raiz quadrada de  $k$  temos, dessa forma, uma frequência imaginária,  $\bar{\nu}_1$ . De fato, o que temos é

que a frequência é dada pela raiz quadrada da derivada segunda do potencial no ponto, escalonada pela massa reduzida:

$$\nu = \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \mu}, \quad (2.11)$$

em que  $x$  é a coordenada de reação. No caso da concavidade ser para baixo, temos que a derivada segunda é negativa, logo a frequência  $\bar{\nu}_1$  é imaginária e caracteriza o TS.



**Figura 4** – Representação da estrutura do TS. A curva representa o *caminho de mínima energia* (CME). À esquerda os reagentes, que formam o TS e podem decair em produtos, à direita.

A coordenada de reação representa a forma como os átomos mudam sua configuração, podendo ser mudanças nas distâncias interatômicas, nos ângulos de ligação e em características que levam os reagentes aos produtos.

A partir das concentrações dos componentes envolvidos na reação podemos definir, então, as velocidades de reação. Considerando que o TS é formado a partir dos reagentes e que os reagentes e os produtos são formados a partir do TS, podemos definir as taxas de reação a partir da variação da concentração no tempo:

$$v_1 \equiv \frac{d[R_1 + R_2]}{dt} = k_1(T)[TS] \quad (2.12)$$

$$v_2 \equiv \frac{d[TS]}{dt} = k_2(T)[R_1][R_2] \quad (2.13)$$

$$v_3 \equiv \frac{d[P_1 + P_2]}{dt} = k_3(T) \cdot [\text{TS}] \quad (2.14)$$

Pela Equação 2.7, podemos considerar um equilíbrio químico entre os reagentes e o TS. Isto significa que a formação do TS a partir dos reagentes se dá na mesma velocidade da formação de reagentes a partir do TS, por um certo período de tempo. Assim temos:

$$v_1 = v_2 \implies k_1[\text{TS}] = k_2[\text{R}_1][\text{R}_2]. \quad (2.15)$$

Dessa forma, podemos definir uma constante de *quase-equilíbrio*,  $K_{\text{TS}}$ , tal que:

$$K_{\text{TS}} \equiv \frac{k_2}{k_1} = \frac{[\text{TS}]}{[\text{R}_1][\text{R}_2]}. \quad (2.16)$$

Portanto,

$$[\text{TS}] = K_{\text{TS}}[\text{R}_1][\text{R}_2]. \quad (2.17)$$

Isso implica que a formação de produtos, 2.14, com relação aos reagentes se dá por:

$$\frac{d[P_1 + P_2]}{dt} = k_3(T)K_{\text{TS}}[\text{R}_1][\text{R}_2]. \quad (2.18)$$

Mas quando consideramos uma reação *direta*, isto é, sem o TS, os produtos são formados a partir dos reagentes, assim podemos escrever:

$$\frac{d[P_1 + P_2]}{dt} = k_{\text{taxa}}(T)[\text{R}_1][\text{R}_2] \quad (2.19)$$

Juntando a 2.18 e a 2.19, temos uma relação entre a taxa de reação direta e as taxas para estrutura do TS:

$$k_{\text{taxa}}(T) = k_3(T)K_{\text{TS}} \quad (2.20)$$

A Equação 2.20 mostra a taxa com que os produtos e reagentes se formam a partir do TS e é uma forma rudimentar da equação de Eyring. Devemos então determinar quem são a constante de velocidade  $k_3$  e a contante de quase-equilíbrio  $K_{\text{TS}}$ . Para tal, usaremos a termodinâmica estatística. E a partir do ensemble canônico, a equação de taxa pode ser escrita em termos das funções de partição.



## 2.3 Mecânica Estatística

Para achar a equação da taxa precisamos de uma descrição de termodinâmica estatística para o nosso problema. Isso nos dará uma forma de calcular a energia livre de Gibbs, cuja variação está diretamente ligada a forma que as reações ocorrem. Para tanto, começamos com o ensemble canônico, onde assumimos que nosso sistema tem troca de energia, mas não de matéria, em outras palavras, a soma das concentrações dos reagentes e dos produtos são constantes, mas a energia do sistema pode variar. Pela distribuição de Boltzmann, para um sistema com  $N$  partículas, temos que a probabilidade de uma partícula estar em um estado  $i$  com energia  $E_i$  é dada por:

$$p_i = \frac{n_i}{N}, \quad (2.21)$$

em que  $N = \sum_i n_i$  e  $n_i$  é o número de partículas com energia  $E_i$ . Quando consideramos o ensemble canônico, podemos escrever essa probabilidade em termos da função de partição molecular  $q$ , ou seja:

$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_b T}}{q} ; \quad q = \sum_i e^{-E_i/k_b T}, \quad (2.22)$$

em que  $k_b$  é a constante de Boltzmann.

Quando consideramos uma molécula é razoável assumir que a energia é dividida em partes associadas aos tipos movimento do sistema e em uma parte associada às interações eletrônicas (ATKINS; PAULA; KEELER, 2014). Assim, a energia de um estado qualquer será dada pela soma das energias translacional (tr), vibracional (vib), rotacional (rot) e eletrônica (ele):

$$E_i = E_i^{\text{tr}} + E_j^{\text{vib}} + E_k^{\text{rot}} + E_l^{\text{ele}} \quad (2.23)$$

Substituindo a Equação 2.23 na expressão da função de partição temos:

$$q = \sum_{i,j,k,l} e^{-(E_i^{\text{tr}} + E_j^{\text{vib}} + E_k^{\text{rot}} + E_l^{\text{ele}})/k_b T} \quad (2.24)$$

Pela expressão acima é possível perceber que podemos dividir a função de partição entre as suas contribuições, isto é, podemos escrever:

$$q = q^{\text{tr}} q^{\text{vib}} q^{\text{rot}} q^{\text{ele}}. \quad (2.25)$$

Portanto, para determinar a função de partição do sistema precisamos achar explicitamente suas contribuições. Começamos pela função de partição translacional para uma partícula livre. Quando consideramos que os níveis de energia translacionais são contínuos, podemos definir a função de partição a partir de uma integral definida no espaço de fase (PATHRIA; BEALE, 2011):

$$q_N^{tr} = \sum_i e^{-E_i^{tr}/k_b T} \rightarrow q^{tr} = \frac{1}{N!h^N} \int_{\mathcal{V}} e^{-E_i^{tr}/k_b T} dp dq, \quad (2.26)$$

em que  $\mathcal{V}$  é o volume no espaço de fase,  $N$  é o número de partículas,  $h$  a constante de Planck,  $p$  é o momento linear e  $q$  a coordenada generalizada. Como estamos considerando apenas uma partícula, temos  $N = 1$ . Considerando um movimento unidimensional, podemos definir os limites de integração, sendo  $l_x$  o limite superior espacial e  $\infty$  o limite para o momento. Como a energia translacional é a energia cinética da partícula, podemos ainda escrever a energia em termos do momento, isto é,  $E_i^{tr} = p^2/2m$ . Assim, temos a integral:

$$q_1^{tr_x} = \frac{1}{h} \int_0^{l_x} dq \int_0^{\infty} e^{-p^2/2mk_b T} dp. \quad (2.27)$$

Efetuando a integral temos que a função de partição translacional de uma partícula unidimensional é dada por:

$$q_1^{tr_x} = \frac{(2\pi mk_b T)^{1/2}}{h} l_x. \quad (2.28)$$

Para uma partícula que se move em um volume  $V$  temos três componentes espaciais e três componentes de momento, cada componente contribui com um  $1/h$  logo teremos:

$$q_1^{tr} = \frac{1}{h} \int_0^V d^3 q \int_0^{\infty} e^{-p^2/2mk_b T} d^3 p. \quad (2.29)$$

Podemos considerar que os momentos estão em um volume esférico no espaço de fase, consideramos então uma superfície esférica que cobre essa região (PATHRIA; BEALE, 2011) e a integramos sobre a espessura  $dp$ :

$$q_1^{tr} = \frac{1}{h^3} V \int_0^{\infty} e^{-p^2/2mk_b T} \cdot 4\pi p^2 dp. \quad (2.30)$$

Efetuando a integral obtemos a função de partição translacional em um volume, para uma partícula livre:

$$q^{tr} = \frac{(2\pi mk_b T)^{3/2}}{h^3} V. \quad (2.31)$$

Para a parte rotacional analisamos primeiro a energia do um rotor clássico (ATKINS; PAULA; KEELER, 2014). A energia clássica de um objeto com momento de inércia  $I$  é dada por:

$$E_c^{rot} = \frac{1}{2} I_\alpha \omega_\alpha^2. \quad (2.32)$$

O momento angular,  $J$ , em torno do eixo de rotação  $\alpha$  é dado pelo produto entre a frequência angular e o momento de inércia, logo podemos escrever a energia em termos do momento angular:

$$E_c^{rot} = \frac{J_\alpha^2}{2I_\alpha}. \quad (2.33)$$

Quando consideramos três eixos de rotação, com mesmo momento de inércia  $I$ , temos:

$$E_c^{rot} = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I}. \quad (2.34)$$

Partindo do operador de momento angular  $\hat{J}^2$  e da sua autofunção  $|\psi\rangle$  temos (COHEN-TANNOUJJI et al., 2020):

$$\hat{J}^2 |\psi\rangle = j(j+1)\hbar^2 |\psi\rangle \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.35)$$

Substituindo a relação acima na energia do rotor temos a expressão para os níveis de energia rotacionais:

$$E = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I}. \quad (2.36)$$

Como para cada nível temos  $2j+1$  estados degenerados, podemos escrever a função de partição rotacional como:

$$q^{rot} = \sum_j (2j+1) e^{-j(j+1)\beta\hbar^2/2I}, \quad (2.37)$$

em que  $\beta = 1/k_bT$ . Em casos em que  $k_bT$  é muito maior que a separação entre os níveis de energia, podemos aproximar o somatório em  $j$  por uma integral:

$$q^{rot} \approx \int_0^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\beta\hbar^2/2I} dj. \quad (2.38)$$

Fazendo a substituição  $u = j(j+1)\beta\hbar^2/2I$  podemos avaliar a integral, assim temos:

$$q^{rot} = \frac{2I}{\beta\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{-u} du. \quad (2.39)$$

No caso de uma molécula linear, com dois graus de liberdade para rotação temos que considerar o número de rotação  $\sigma$ . O número de rotação está associado à quantidade de vezes que um objeto deve ser rotacional sobre um eixo para que este retorne a configuração inicial. Assim, obtemos a função de partição para uma molécula linear:

$$q^{rot} = \frac{8\pi^2 I k_b T}{\sigma h^2}. \quad (2.40)$$

Para o caso de uma molécula não-linear, como é o caso do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$ , com três momentos de inércia temos (PATHRIA; BEALE, 2011):

$$q^{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A}{\beta h} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_B}{\beta h} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_C}{\beta h} \right)^{1/2}. \quad (2.41)$$

Vamos descrever a contribuição vibracional, consideramos a energia de um oscilador harmônico quântico dada por (PATHRIA; BEALE, 2011):

$$E^{vib} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu. \quad (2.42)$$

em que  $\nu$  é a frequência de vibração. A função de partição vibracional é, portanto:

$$q^{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta h\nu}. \quad (2.43)$$

Podemos avaliar a série separando-a em duas exponenciais, uma dependente de  $n$  e outra independente. Assim temos:

$$q^{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}. \quad (2.44)$$

Como o somatório é uma série infinita em  $n$  e  $e^{-n\beta h\nu} < 1, \forall n$ , temos uma série geométrica convergente, assim temos a parte vibracional da função de partição molecular (PATHRIA; BEALE, 2011):

$$q^{vib} = \frac{\exp(-\beta h\nu/2)}{1 - \exp(-\beta h\nu)}. \quad (2.45)$$

Caso o sistema tenha vários modos de vibração, a função de partição total é dada pelo produto para as  $i$  diferentes frequências. Assim:

$$q^{vib} = \prod_i \frac{\exp(-\beta h\nu_i/2)}{1 - \exp(-\beta h\nu_i)}, \quad (2.46)$$

em que  $\nu_i$  é a frequência vibracional de cada modo.

Finalmente para a parte eletrônica temos que, para a maior parte dos casos, as diferenças entre ela e as outras energias são muito grandes e o sistema ocupa apenas o estado fundamental (ATKINS; PAULA; KEELER, 2014). Assim, podemos considerar que a parte eletrônica não contribui para a função de partição molecular. Com esta consideração temos:

$$q^{ele} = 1. \quad (2.47)$$

Com as funções de partição em mãos podemos encontrar a equação da *constante de quase-equilíbrio*,  $K_{TS}$ . Para tal precisamos avaliar a energia livre de Gibbs, que, por sua vez requer conhecimento sobre a entropia do sistema. A entropia,  $S$ , de um sistema qualquer pode ser escrita em termos do número de possíveis microestados,  $\Omega$ :

$$S = k_b \ln \Omega. \quad (2.48)$$

A equação acima expressa o valor absoluto da entropia para um dado sistema em termos dos microestados acessíveis a partir de um dado macroestado. O número de microestados está associado à forma de distribuir uma energia  $E$  entre  $N$  partículas do sistema. De forma geral, podemos escrevê-lo como:

$$\Omega = \frac{N!}{n_0!n_1!\dots}, \quad (2.49)$$

em que o número de microestados deve respeitar duas restrições:

$$N = \sum_i n_i ; E = \sum_i n_i E_i \quad (2.50)$$

O número de microestados está intimamente relacionado às distribuições de probabilidade de Boltzmann, 2.21. Para achar essa relação basta perceber que a distribuição de probabilidade de Boltzmann está relacionada a uma soma do número de partículas com energia  $E_i$ , enquanto o número de microestados está relacionado a um produto desse. É natural, portanto, pensar que o número de microestados se relaciona à distribuição de probabilidades através de um logaritmo. Aplicando o logaritmo neperiano sobre o número de microestados temos:

$$\ln \Omega = \ln (N!) - (\ln (n_0!) + \ln (n_1!) + \dots) = \ln (N!) - \sum_i \ln (n_i!). \quad (2.51)$$

Como para um sistema qualquer o número de partículas costuma ser muito grande, podemos usar a *aproximação de Stirling*:

$$\ln(X!) \approx X \ln X - X. \quad (2.52)$$

Assim temos:

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i - N + \sum_i n_i. \quad (2.53)$$

Portanto:

$$\ln \Omega = \sum_i n_i \ln N - \sum_i n_i \ln n_i = - \sum_i n_i \ln \left( \frac{n_i}{N} \right). \quad (2.54)$$

Recorrendo novamente às equações 2.21 e 2.48, temos a entropia em função das probabilidades:

$$S = -k_b \sum_i n_i \ln p_i. \quad (2.55)$$

Mas a distribuição de probabilidades está relacionada à função de partição molecular. Assim temos:

$$S = -k_b \sum_i n_i \ln \left( \frac{e^{-\beta E_i}}{q} \right) = -k_b \left( -\beta \sum_i n_i E_i - \sum_i n_i \ln q \right). \quad (2.56)$$

Assim temos:

$$S = \frac{1}{T} \sum_i n_i E_i + k_b \sum_i n_i \ln q. \quad (2.57)$$

Vale lembrar que a variação da energia interna do sistema  $U - U(0)$  é dada por  $\sum_i n_i E_i$  (ATKINS; PAULA; KEELER, 2014). Logo:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_b \ln q^N. \quad (2.58)$$

Podemos, ainda, definir uma função de partição total para o sistema de  $N$  moléculas. Se consideramos que as moléculas são independentes e indistinguíveis temos:

$$Q = \frac{q^N}{N!}. \quad (2.59)$$

Assim:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_b \ln Q = \frac{U - U(0)}{T} + k_b (N \ln q - \ln(N!)). \quad (2.60)$$

Usando a aproximação de Stirling, obtemos a seguinte expressão para a entropia:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + N k_b \ln \left( \frac{q}{N} \right) + N k_b. \quad (2.61)$$

Com a entropia em termos das variáveis termodinâmicas podemos definir a entalpia, a energia livre de Gibbs e a energia livre de Helmholtz. A entalpia do sistema pode ser definida como:

$$H = U + PV, \quad (2.62)$$

em que  $P$  é a pressão e  $V$  o volume. O termo  $PV$  trata do trabalho realizado sobre ou pelo sistema e demonstra a energia necessária para expandir suas fronteiras. A variação

da entalpia está associada ao tipo de reação, para uma variação positiva,  $\Delta H < 0$  dizemos que a reação é exotérmica, ou seja, ele libera calor. No caso de  $\Delta H > 0$  a reação é dita endotérmica e para  $\Delta H = 0$  temos uma reação isotérmica.

A energia livre de Gibbs,  $G$ , por sua vez, é definida em termos da entalpia:

$$G = H - TS. \quad (2.63)$$

A energia livre de Gibbs está relacionada à espontaneidade de uma reação para um pressão constante. Para reações espontâneas temos  $\Delta G < 0$ , para reações não espontâneas temos  $\Delta G > 0$  e em caso de equilíbrio  $\Delta G = 0$ .

Já a energia livre de Helmholtz,  $A$ , é definida por:

$$A = U - TS. \quad (2.64)$$

Ela também está relacionada à espontaneidade do sistema da mesma forma que a energia livre de Gibbs, mas aqui temos um volume constante e não uma pressão.

Juntando a 2.63 e a 2.64, podemos escrever a energia livre de Gibbs como:

$$G = A + PV. \quad (2.65)$$

Substituindo a entropia 2.61 em 2.64 e considerando que  $A(0) = U(0)$  temos a variação da energia livre de Helmholtz:

$$A - A(0) = -Nk_bT \ln\left(\frac{q}{N}\right) - Nk_bT. \quad (2.66)$$

Assim, podemos escrever a variação da energia livre de Gibbs, considerando que  $G(0) = A(0)$  e que, para um gás ideal,  $PV = nRT$  temos:

$$G - G(0) = -Nk_bT \ln\left(\frac{q}{N}\right) - Nk_bT + nRT. \quad (2.67)$$

Por definição  $R = k_bN/n$ , sendo  $n$  o número de moles do gás. Assim temos:

$$G - G(0) = -nRT \ln\left(\frac{q}{N}\right). \quad (2.68)$$



A energia de Gibbs padrão para uma reação,  $\Delta^\circ G$  pode ser encontrada em termos da taxa  $K$  da seguinte forma (ATKINS; PAULA; KEELER, 2014):

$$\Delta^\circ G = -nRT \ln K. \quad (2.69)$$

As condições padrão para dada temperatura se refere à substância pura em uma pressão de 1 bar (cerca de 0.987 atm) (ATKINS; PAULA; KEELER, 2014). Para uma reação com um TS como na 2.7, podemos definir a energia livre de Gibbs padrão para a formação do estado de transição a partir dos produtos:

$$\Delta^\circ G = G_{\text{TS}}^\circ - G_{R_1}^\circ - G_{R_2}^\circ. \quad (2.70)$$

Substituindo essa relação na 2.68 e evidenciando as funções de partição dos reagentes e da TS, temos:

$$\Delta^\circ G = G_{\text{TS}}^\circ(0) - G_{R_1}^\circ(0) - G_{R_2}^\circ(0) - nRT \ln \left( \frac{q_{\text{TS}}^\circ}{N} - \frac{q_{R_1}^\circ}{N} - \frac{q_{R_2}^\circ}{N} \right). \quad (2.71)$$

Mas como  $G(0) = U(0)$ , podemos entender que a energia de ativação do sistema,  $E_a$ , (Figura 4) é dada pela diferença  $G_{\text{TS}}(0) - G_{R_1}(0) - G_{R_2}(0)$  por mole. Assim temos:

$$E_a = \frac{G_{\text{TS}}^\circ(0) - G_{R_1}^\circ(0) - G_{R_2}^\circ(0)}{n}. \quad (2.72)$$

Substituindo em 2.71 e evidenciando  $-nRT$  temos:

$$\Delta^\circ G = -nRT \left[ -\frac{E_a}{RT} + \ln \left( \frac{q_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N \right) \right] \quad (2.73)$$

Quando comparamos a 2.73 e a 2.70 temos que:

$$\ln K = \left[ -\frac{E_a}{RT} + \ln \left( \frac{q_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N \right) \right]. \quad (2.74)$$

Exponenciando ambos os lados, temos então a equação de taxa,  $K_{\text{TS}}$ , em termos das funções de partição em condições padrão e da energia de ativação:

$$K_{\text{TS}} = \frac{q_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N e^{-E_a/RT}. \quad (2.75)$$

Como o TS é caracterizado por uma única frequência imaginária,  $\bar{\nu}_1$ , podemos expandir  $q_{\text{TS}}^\circ$  em termos de sua parte vibracional:

$$q_{\text{TS}}^\circ = q_{\text{TS}}^{\text{vib}} \bar{q}_{\text{TS}}^\circ, \quad (2.76)$$

em que  $\bar{q}_{\text{TS}}^\circ$  é a função de partição do TS sem a parte vibracional. Para a parte vibracional, podemos expandir suas exponencias e considerar que os termos de ordem dois ou mais são negligenciáveis uma vez que  $\beta h \bar{\nu}_1 \ll 1$ :

$$q^{\text{vib}} = \frac{1 - \beta h \bar{\nu}_1 / 2 + (\beta h \bar{\nu}_1 / 2)^2 / 2! + \dots}{1 - (1 - \beta h \bar{\nu}_1 + (\beta h \bar{\nu}_1)^2 / 2! + \dots)} \approx \frac{k_b T}{h \bar{\nu}_1}. \quad (2.77)$$

Substituindo em 2.75 temos:

$$K_{\text{TS}} = \frac{k_b T}{h \bar{\nu}_1} \frac{\bar{q}_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N e^{-E_a / RT}. \quad (2.78)$$

É razoável assumir que a taxa de passagem do complexo através do TS é proporcional à sua frequência característica,  $\bar{\nu}_1$ . Assim a taxa de formação dos produtos a partir do TS pode ser escrita como:

$$k_3 = \kappa(T) \bar{\nu}_1, \quad (2.79)$$

em que  $\kappa(T)$  é um coeficiente de transmissão que representa o efeito de tunelamento através da energia da barreira que caracteriza o TS. Por ser um coeficiente de transmissão, seu valor está contido entre zero e um, isto é,  $0 \leq \kappa(T) \leq 1$ . Substituindo essa relação em 2.78 e lembrando da 2.20, temos:

$$k_{\text{taxa}}(T) = \kappa(T) \frac{k_b T}{h} \frac{\bar{q}_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N e^{-E_a / RT} \quad (2.80)$$

Para casos em que não há efeito de tunelamento temos  $\kappa(T) = 1$  e a Equação 2.80 é chamada *Equação de Eyring Convencional*. Neste trabalho, avaliamos as taxas para o caso convencional e para casos com tunelamento, chamados correção de Wigner (WIGNER, 1997) e correção de Eckart (ECKART, 1930). A correção de Wigner aproxima a curva de energia por um potencial do tipo parabólico, tal que:

$$V_{\text{Wigner}}(s) = E_a + \frac{1}{2} m (2\pi \bar{\nu}_1)^2 s^2, \quad (2.81)$$

em que  $s$  é a coordenada de reação. Resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo, esse potencial implica em um coeficiente de transmissão dado por (BELL, 1959):

$$\kappa(T) = 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\bar{v}_1}{k_b T} \right)^2. \quad (2.82)$$

Já a correção de Eckart sugere um potencial tipo:

$$V_{\text{Eckart}}(s) = \frac{Ae^{\alpha(s-s_0)}}{1 + e^{\alpha(s-s_0)}} + \frac{Be^{\alpha(s-s_0)}}{[1 + e^{\alpha(s-s_0)}]^2}, \quad (2.83)$$

em que  $s_0$  é o ponto na coordenada de reação que corresponde ao máximo da barreira,  $A$  corresponde a diferença de energia entre  $V(s \rightarrow +\infty)$  e  $V(s \rightarrow -\infty)$  e  $B$  corresponde à altura da barreira. Resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo, podemos achar a probabilidade de transmissão para uma partícula de energia  $E$ , essa probabilidade é dada por:

$$P_{\text{Eckart}}(E) = 1 - \frac{\cosh[2\pi(k - \beta)] + \cosh(2\pi\delta)}{\cosh[2\pi(k + \beta)] + \cosh(2\pi\delta)}, \quad (2.84)$$

em que os parâmetros  $k, \delta$  e  $\beta$  dependem da energia, de  $\bar{v}_1$  e dos parâmetros  $A$  e  $B$ . A partir da probabilidade de transmissão, pode-se encontrar o coeficiente de transmissão de Eckart, dado por (BELL, 2013):

$$\kappa_{\text{Eckart}}(T) = \frac{e^{E_b/k_B T}}{k_B T} \int_0^\infty dE P_{\text{Eckart}}(E) e^{-E/k_B T}. \quad (2.85)$$

É importante notar que a energia de ativação utilizada em 2.80 não leva em consideração a energia de ponto zero (ZPE). Esta é a menor energia possível para um sistema quântico. Podemos corrigir isso adicionando a ZPE à energia de ativação de tal forma que:

$$E_a = E_a^\circ + E_{\text{ZPE}}, \quad (2.86)$$

em que  $E_a^\circ$  é a energia sem ZPE. Dessa forma, a  $E_a$  passa a conter, também, a ZPE. Podemos ainda escrever a equação de taxa em termos das quantidades molares do nosso problema, isto é  $q_m = q/n$  assim temos:

$$k_{taxa}(T) = \kappa(T) \frac{k_b T}{h} \frac{\bar{q}_{m,TS}^\circ}{q_{m,R_1}^\circ q_{m,R_2}^\circ} N_a e^{-E_a/RT}. \quad (2.87)$$

Podemos, então, escrever a *equação de Arrhenius modificada*, explicitando a dependência da temperatura com um termo  $T^n$ :

$$k_{taxa}(T) = AT^n e^{-E_a/RT}. \quad (2.88)$$

Como a equação de taxa depende das funções de partição e da energia de ativação, então para que o cálculo numérico possa ser realizado precisamos das frequências dos modos normais, das geometrias e das energias eletrônicas no reagente, TS e produtos da reação em estudo. Para que o cálculo da energia eletrônica seja realizado precisamos considerar uma aproximação fundamental em Física Atômica e Molecular: A Aproximação de Born-Oppenheimer (BO). A BO consiste, de forma simples, em uma forma de desacoplar a equação de Schrödinger molecular em uma parte eletrônica e uma parte nuclear. Na próxima seção discutiremos as ideias por traz da BO e do problema eletrônico.

## 2.4 O Problema Eletrônico

Um dos problemas mais importantes em Física Atômica e Molecular é resolver a equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo. Considerando um sistema molecular composto por  $M$  núcleos, cujas posições são dadas por  $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M\}$ , e  $N$  elétrons, cujas posições são dadas por  $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M\}$ , temos a seguinte equação de Schrödinger, em regime não-relativístico:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.89)$$

em que a  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  é a autofunção que descreve o sistema molecular. O Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , é dado pela soma das energias cinéticas e interação eletrônica entre os componentes do sistema, isto é:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.90)$$

em que  $\hat{T}$  é a energia cinética e  $\hat{V}$  a interação eletrônica entre os seus componentes, com os subíndices  $n$  e  $e$  representando núcleo e elétron, respectivamente. Quando representamos esse operador no espaço das configurações obtemos o seguinte Hamiltoniano em unidades atômicas (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.91)$$

### 2.4.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Devido ao acoplamento entre elétrons e núcleos, a equação de Schrödinger 2.89, com o hamiltoniano dado pela Equação 2.91, não pode ser resolvida analiticamente e nem numericamente (dependendo do tamanho do complexo). Para contornar esta dificuldade expressamos a autofunção em termos de uma expansão adiabática (SZABO; OSTLUND, 1996), ou seja, expressamos a autofunção como o produto de duas outras autofunções: uma parte eletrônica dependente parametricamente das distâncias nucleares ( $\mathbf{R}$ ) e explicitamente das posições eletrônicas ( $\mathbf{r}$ ) e uma outra nuclear que depende somente da configuração nuclear ( $\mathbf{R}$ ). Dessa forma temos:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}). \quad (2.92)$$

Substituindo 2.91 e 2.92 em 2.89 temos:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R})}{r_{ij}} \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Para simplificar a equação acima podemos analisar os laplacianos presentes. Para as derivadas com coordenadas eletrônicas, temos:

$$\begin{aligned} \nabla_i^2 \Psi &= \nabla_i \cdot \nabla_i (\phi_e \phi_n) \\ &= \nabla_i \cdot (\phi_n \nabla_i \phi_e + \phi_e \nabla_i \phi_n) \\ &= \phi_n \nabla_i^2 \phi_e + 2 \nabla_i \phi_e \nabla_i \phi_n + \phi_e \nabla_i^2 \phi_n. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Como  $\phi_n \equiv \phi_n(\mathbf{R})$ , os termos com derivada de  $\phi_n$  em relação às coordenadas de  $\mathbf{r}_i$  são nulos. Logo temos:

$$\nabla_i^2 \Psi = \phi_n \nabla_i^2 \phi_e. \quad (2.95)$$

Agora, analisando as derivadas que envolvem as coordenadas nucleares, temos:

$$\begin{aligned}
\nabla_A^2 \Psi &= \nabla_A \cdot \nabla_A(\phi_e \phi_n) \\
&= \nabla_A \cdot (\phi_n \nabla_A \phi_e + \phi_e \nabla_A \phi_n) \\
&= \phi_n \nabla_A^2 \phi_e + 2 \nabla_A \phi_e \nabla_A \phi_n + \phi_e \nabla_A^2 \phi_n.
\end{aligned} \tag{2.96}$$

Aqui, nenhum dos termos é matematicamente nulo, uma vez que  $\phi_e \equiv \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ . A aproximação de Born-Oppenheimer leva em consideração o fato de os núcleos serem muito mais massivos que os elétrons. Isso significa que o movimento nuclear se dá de forma muito mais lenta que o eletrônico. Sendo assim, podemos considerar que os  $M$  núcleos são fixos e que a força de repulsão internuclear é constante. Em termos matemáticos, isso significa que:

$$\nabla_A^2 \phi_e \approx 0 \quad \text{e} \quad \nabla_A \phi_e \approx 0. \tag{2.97}$$

Logo:

$$\nabla_A^2 \Psi = \phi_e \nabla_A^2 \phi_n. \tag{2.98}$$

Substituindo a 2.98 e a 2.95 em 2.93, temos:

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & - \frac{\phi_n}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi_e - \frac{\phi_e}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \phi_n + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{\phi_e \phi_n}{r_{ij}} \\
& - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{\phi_e \phi_n Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{\phi_e \phi_n Z_A Z_B}{R_{AB}}.
\end{aligned} \tag{2.99}$$

Mas pela equação de Schrödinger, a 2.99 é igual a função de onda do sistema, multiplicada pela energia. Se dividirmos pela função de onda em ambos os lados temos:

$$\begin{aligned}
E = & - \frac{\phi_n}{2\phi_e \phi_n} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi_e - \frac{\phi_e}{2\phi_e \phi_n} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \phi_n + \frac{1}{\phi_e \phi_n} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{\phi_e \phi_n}{r_{ij}} \\
& - \frac{1}{\phi_e \phi_n} \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{\phi_e \phi_n Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{\phi_e \phi_n} \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{\phi_e \phi_n Z_A Z_B}{R_{AB}}.
\end{aligned} \tag{2.100}$$

Operando as divisões temos:

$$E = -\frac{1}{2\phi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi_e - \frac{1}{2\phi_n} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \phi_n + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.101)$$

Podemos, então, separar os termos com dependência em  $(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , parte eletrônica, dos que têm dependência em  $(\mathbf{R})$ , parte nuclear:

$$E + \frac{1}{2\phi_n} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \phi_n - \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = -\frac{1}{2\phi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi_e + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (2.102)$$

Como o lado esquerdo e direito da equação têm dependências diferentes, para que a 2.102 seja verdadeira, ambos os lados têm que ser iguais à uma constante de separação  $\varepsilon_{ele}(\mathbf{R})$ . Isto é:

$$-\frac{1}{2\phi_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi_e + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = \varepsilon_{ele}(\mathbf{R}) \quad (2.103)$$

e

$$E + \frac{1}{2\phi_n} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \phi_n - \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \varepsilon_{ele}(\mathbf{R}). \quad (2.104)$$

Multiplicando a 2.103 por  $\phi_e$  obtemos a *equação de Schrödinger eletrônica*:

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_e = \varepsilon_{ele}(\mathbf{R}) \phi_e. \quad (2.105)$$

Multiplicando a 2.104 por  $\phi_n$  obtemos a equação nuclear:

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon_{ele}(\mathbf{R}) \right) \phi_n = E \phi_n. \quad (2.106)$$

Podemos interpretar  $\varepsilon_{ele}$  como a influência do potencial gerado pelos elétrons sobre os núcleos. Dessa forma, podemos definir um potencial  $V(\mathbf{R})$  que se dá pela soma de  $\varepsilon_{ele}(\mathbf{R})$  com o potencial de interação entre núcleos:

$$V(\mathbf{R}) = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon_{ele}(\mathbf{R}) \quad (2.107)$$

Assim temos a equação de Schrödinger nuclear:

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + V(\mathbf{R}) \right) \phi_n = E\phi_n \quad (2.108)$$

## 2.5 A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se obter a equação de Schrödinger eletrônica. Resolver esta equação é um dos principais problemas em Física Atômica e Molecular. Existem diversos métodos para chegar às soluções para energia, entretanto, as equações tanto nuclear, quanto eletrônica, não podem ser resolvidas de forma analítica.

Um dos primeiros métodos para solução da parte eletrônica foi o Método de Hartree-Fock (HF). O Método de HF é um método variacional a partir de um único determinante de Slater. A seguir, será feita uma breve descrição deste método pois ele é a base para a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (TPMP), utilizada nesse trabalho.

### 2.5.1 O Método de Hartree-Fock

Como explicitado, o HF é um método variacional, isto é, ele consiste em achar uma solução teste para o problema e encontrar a energia a partir dessa solução. No HF a solução assumida é o determinante de Slater, que é uma solução apropriada por ser antissimétrica, ou seja, por respeitar a estatística de Fermi que rege sistemas formados por léptons, nesse caso, elétrons.

O determinante de Slater também é particularmente útil por tratar os elétrons como partículas idênticas, isto é, partículas indistinguíveis entre si. A construção de um determinante de Slater pode ser construído através de uma combinação linear assimétrica dos orbitais espaciais. Para o caso de uma função de onda que é solução teste para a equação de Schrödinger eletrônica de dois elétrons pode-se escrever:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)], \quad (2.109)$$

em que as  $\psi_i$  são orbitais espaciais e  $\mathbf{r}_i$  as posições dos elétrons. O  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  surge devido a normalização da função de onda, uma vez que:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \Phi | \Phi \rangle = 1. \quad (2.110)$$

Entretanto, essa solução se refere apenas aos orbitais espaciais. Para descrever o elétron de forma completa precisamos acrescentar as funções de spin. A função  $\alpha(\omega_i)$  é



referente ao spin *up* do elétron  $i$ , já a  $\beta(\omega_j)$  é referente ao spin *down* do elétron  $j$ . Essas funções são ortonormalizadas, isto é:

$$\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i)\alpha(\omega_j) = \delta_{ij} \quad (2.111)$$

$$\int d\omega_i \beta^*(\omega_i)\beta(\omega_j) = \delta_{ij} \quad (2.112)$$

e ainda

$$\int d\omega_i \beta^*(\omega_i)\alpha(\omega_i) = \int d\omega_i \alpha^*(\omega_i)\beta(\omega_i) = 0. \quad (2.113)$$

Definimos então um spin orbital, dado pelo produto entre um orbital espacial e uma função de spin *up* ou *down*:

$$\chi(\mathbf{x}_i) = \psi(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega_i) \quad (2.114)$$

Tal que  $\mathbf{x}_i = \{\omega_i, \mathbf{r}_i\}$ , sendo evidente que cada orbital espacial pode formar dois spins orbitais (caso restrito). Os orbitais passam a depender não só da posição dos elétrons, mas também de seu spin. A anti-simetria da função de onda passa a valer também para a função de spin, uma vez que spins diferentes representam estados distintos.

Então, para o caso de  $N$  elétrons, temos, em termos dos spins orbitais:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N) \\ &+ \cdots + \chi_1(\mathbf{x}_N) \cdots \chi_2(\mathbf{x}_a) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_1)]. \end{aligned} \quad (2.115)$$

Pela sua forma, podemos perceber que a  $\Phi$  tem o formato de um determinante de matriz  $N \times N$ , assim escrevemos:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.116)$$

A função  $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  é o determinante de Slater de  $N$  elétrons. Esta também pode ser escrita como:

$$|\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle = (N!)^{-1/2} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{\chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)\}, \quad (2.117)$$

em que  $\mathcal{P}_n$  é o operador de permutação, que permuta a ordem dos spins orbitais.

Pelo teorema variacional, temos que o valor esperado da energia para uma função teste é sempre maior ou igual a energia exata do sistema. Isto é:

$$E_0 = \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle \leq \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle = E \quad (2.118)$$

em que  $\Phi$  é a solução exata, que dá a energia exata  $E_0$  e  $\tilde{\Phi}$  é a função teste. O método consiste em achar a função teste que minimize  $\langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle$ , em que  $\mathcal{H}$  é a hamiltoniana eletrônica dada por:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.119)$$

Portanto, o objetivo do método HF é encontrar um determinante de Slater que minimize a energia para um dado sistema. Para isso, dividimos a hamiltoniana eletrônica em dois operadores  $\mathcal{O}_1$  e  $\mathcal{O}_2$ . O operador  $\mathcal{O}_1$  é o operador de um elétron, contendo contribuição cinética e de interação elétron-núcleo (primeiro e segundo termo da hamiltoniana eletrônica). O operador  $\mathcal{O}_2$  é o operador de dois elétrons e compreende a interação entre pares de elétrons (terceiro termo da hamiltoniana). Temos então:

$$\langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{O}_1 | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{O}_2 | \tilde{\Phi} \rangle. \quad (2.120)$$

O operador  $\mathcal{O}_1$  por sua vez pode ser escrito como a soma de operadores de um único elétron. Isto é:

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.121)$$

em que  $h(i)$  é simplesmente  $h(\mathbf{r}_i)$ , uma vez que não há dependência do spin na hamiltoniana.

Aplicando ambos os operadores em 2.117 e chamando o determinante de Slater de  $|K\rangle$ , achamos:

$$\langle K | \mathcal{O}_1 | K \rangle = \sum_{m=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \chi_m^*(1) h(1) \chi_m(1) = \sum_{m=1}^N \langle m | h(1) | m \rangle, \quad (2.122)$$

Sendo a soma é executada sobre todos os spin orbitais. Aqui basta levar  $h(1)$  em consideração devido à indistinguibilidade entre os elétrons. Para o operador de dois elétrons temos:

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_m^*(1) \chi_n^*(2) r_{12}^{-1} [\chi_m(1) \chi_n(2) - \chi_m(2) \chi_n(1)], \quad (2.123)$$

ou simplesmente:

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N [\langle mn | mn \rangle - \langle mn | nm \rangle] = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn || mn \rangle, \quad (2.124)$$

em que  $\langle ab | cd \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_c(1) \chi_d(2)$

Substituindo 2.122 e 2.124 em 2.120, podemos escrever a energia como:

$$E = \sum_{m=1}^N \langle m | h(1) | m \rangle + \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N [\langle mn | mn \rangle - \langle mn | nm \rangle] \quad (2.125)$$

As integrais relacionadas ao operador de dois elétrons são denominadas integrais de *Coulomb* e integrais de *Troca*. Essa integrais podem ser reescritas em termos de operadores. O operador de Coulomb é dado por:

$$\mathcal{J}_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \quad (2.126)$$

tal que:

$$\langle \chi_a(1) | \mathcal{J}_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(1) \chi_b(2) = \mathcal{J}_{ab}. \quad (2.127)$$

Já o operador de Troca pode ser definido como:

$$\mathcal{K}_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \mathcal{P}_{12} \chi_b(2), \quad (2.128)$$

em que  $\hat{\mathcal{P}}_{12}$  é um operador de permutação que troca o elétron 1 pelo elétron 2. Dessa forma temos:

$$\begin{aligned} \langle \chi_a(1) | \mathcal{H}_b(1) | \chi_a(1) \rangle &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \mathcal{P}_{12} \{ \chi_a(1) \chi_b(2) \} \\ &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \chi_b(1) \\ &= \mathcal{H}_{ab}. \end{aligned} \quad (2.129)$$

Enfim, reescrevemos  $\langle a | h | a \rangle$  como  $h_{aa}$ . Assim temos que a energia é dada por:

$$E = \sum_a^N h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}]. \quad (2.130)$$

Agora basta encontrar os spins orbitais que minimizam a energia. Para isso, utilizamos a primeira variação.

$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.131)$$

Fazendo uma pequena variação na função de onda e considerando apenas os termos de primeira ordem temos:

$$\begin{aligned} E[\tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi}] &= \langle \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} \rangle \\ &= \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle + \{ \langle \delta\tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \delta\tilde{\Phi} \rangle \} + \dots \\ &= E[\tilde{\Phi}] + \delta E + \dots \end{aligned} \quad (2.132)$$

Queremos achar o  $\tilde{\Phi}$  para o qual qual  $\delta E = 0$ . Ao fazer essa consideração e os desenvolvimentos necessários podemos achar a equação que minimiza a energia no Hartree-Fock. A equação de Hartree-Fock é uma equação de autovalor e autovetor e é dada, em sua forma canônica, por:

$$\left[ h(1) + \sum_b^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a. \quad (2.133)$$

Os termos entre colchetes podem ser expressos em termos de um único operador, denominado de operador de Fock:

$$f(1) = \left[ h(1) + \sum_b^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b) \right] = h(1) + v^{HF}(1). \quad (2.134)$$

O operador  $v^{HF}$  é chamado potencial de Hartree-Fock. Podemos então reescrever a equação de HF como:

$$f |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle. \quad (2.135)$$

O autovalor  $\varepsilon_a$  pode ser interpretado como a energia do elétron que ocupa o spin orbital  $a$ . Por esse motivo  $\varepsilon_a$  é chamado de energia orbital. Multiplicando 2.135 por  $\langle \chi_a |$  e somando sobre todos os  $a$  spin orbitais, temos:

$$\sum_a^N \varepsilon_a = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle. \quad (2.136)$$

Pela 2.125, fica claro que a energia eletrônica, no método HF, é diferente da soma das energias orbitais. Isso se dá devido a uma limitação do método para a correlação eletrônica. O operador de troca é a manifestação da energia de correlação na energia eletrônica total. Entretanto, no método HF a correlação eletrônica só aparece entre elétrons de spin antiparalelos. Isso se dá devido a propriedade de anti-simetria dos determinantes de Slater. A energia de correlação pode ser expressa pela diferença entre a energia exata e a energia limite do Hartree-Fock, isto é:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.137)$$

O erro associado a energia devido a correlação é significativo e portanto é necessário procurar outros métodos que corrigem a energia. Neste estudo, será utilizado a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset.

## 2.5.2 A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

O método perturbativo (MP) se baseia em adicionar um potencial perturbativo à uma hamiltoniana não perturbada ( $\mathcal{H}_0$ ) de forma que a energia possa ser expandida em uma série. Dentro desta metodologia, as energias obtidas podem ser menores que as energias exatas do sistema. A hamiltoniana não-perturbada é suposta conhecida e no caso do MP, esta é dada pela soma dos operadores de Fock:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i f(i) = \sum_i h(i) + \sum_i v^{HF}(i) \quad (2.138)$$

Assim, podemos somar à essa Hamiltoniana uma perturbação ( $\mathcal{V}$ ), tal que:

$$\hat{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}, \quad (2.139)$$

em que  $\hat{H}$  é a hamiltoniana eletrônica e é dada por:

$$\hat{H} = \sum_i h(i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.140)$$

A perturbação  $\mathcal{V}$  pode ser expressa como:

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i). \quad (2.141)$$

Com as definições de  $\hat{H}$  e  $\mathcal{V}$  podemos obter a seguinte equação de autofunção e autovalor:

$$\hat{H} |\phi_i\rangle = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle. \quad (2.142)$$

Supondo que as autofunções e autovalores de  $\mathcal{H}_0$

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \text{ ou } \mathcal{H}_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle, \quad (2.143)$$

sejam conhecidos, então espera-se que  $\mathcal{H}_0$  tenha autovalores e autofunções próximas daquelas de  $H$ , isto é, queremos que a perturbação  $\mathcal{V}$  seja pequena de tal forma que  $|\phi_i\rangle$  seja próximo à  $|i\rangle$  e que  $\varepsilon_i$  seja próximo a  $E_i^{(0)}$ . Para isso introduzimos um parâmetro  $\lambda$ :

$$\hat{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{V}. \quad (2.144)$$

Desta forma, podemos expandir os autovalores e autofunções de  $\hat{H}$  em uma série de Taylor:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ |\phi_i\rangle &= |i\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.145)$$

Em que o índice sobrescrito representa a ordem de expansão. O objetivo é expressar  $|\phi_i\rangle$  e  $\varepsilon_i$  em termos de  $E_i^{(0)}$  e dos elementos de matriz  $\langle i | \mathcal{V} | j \rangle$ . Para isso usamos as propriedades de ortonormalidade da função de onda, ou seja:

$$\begin{aligned}\langle i|\phi_i\rangle &= \langle i|(|i\rangle + \lambda|\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= \langle i|i\rangle + \lambda\langle i|\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle i|\Psi^{(2)}\rangle + \dots\end{aligned}\quad (2.146)$$

Mas, pelas propriedades da função de onda,  $\langle i|\Psi_i^{(n)}\rangle = 0$  para qualquer  $n$  diferente de zero. E como  $\langle i|i\rangle = 1$ ,  $\langle i|\phi_i\rangle$  também é igual a um. Assim, voltamos à 2.142 e substituímos as expansões temos:

$$\begin{aligned}(\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{V})|\phi_i\rangle &= (\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{V})(|i\rangle + \lambda|\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi^{(2)}\rangle + \dots) = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \\ &= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(|i\rangle + \lambda|\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi^{(2)}\rangle + \dots)\end{aligned}\quad (2.147)$$

Podemos, então, organizar os termos pela ordem de  $\lambda$  e dividir pela mesma, tirando a dependência do parâmetro. Ficamos com:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0|i\rangle &= E_i^{(0)}|i\rangle \\ \mathcal{H}_0|\Psi_i^{(1)}\rangle + \mathcal{V}|i\rangle &= E_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|i\rangle \\ \mathcal{H}_0|\Psi_i^{(2)}\rangle + \mathcal{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|i\rangle \\ &\vdots\end{aligned}\quad (2.148)$$

Multiplicando as equações por  $\langle i|$  e lembrando da 2.143 podemos achar as relações das energias expandidas:

$$\begin{aligned}E_i^{(0)} &= \langle i|\mathcal{H}_0|i\rangle \\ E_i^{(1)} &= \langle i|\mathcal{V}|i\rangle \\ E_i^{(2)} &= \langle i|\mathcal{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle \\ &\vdots\end{aligned}\quad (2.149)$$

Precisamos, então, descobrir a relação entre as funções de ordem zero ( $|n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle$ ) e as funções de ordem um. Para tal, consideramos a segunda equação de 2.149 e reescrevemos isolando os termos, tal que:

$$(E_i^{(0)} - \mathcal{H}_0)|\Psi_i^{(1)}\rangle = (\mathcal{V} - \langle i|\mathcal{V}|i\rangle)|i\rangle\quad (2.150)$$

Como não sabemos a atuação de  $\mathcal{H}_0$  sobre  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ , expandimos o vetor em termos dos autovetores da hamiltoniana não perturbada, isto é:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_m c_n^{(1)} |n\rangle \quad (2.151)$$

Multiplicando a Eq. 2.151 por  $\langle m|$ , obtém-se:

$$\langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} \langle m|n\rangle = \sum_n c_n^{(1)} \delta_{mn} = c_m^{(1)} \quad (2.152)$$

Podemos lembrar que  $\langle i|\Psi_i^{(1)}\rangle = 0$ , logo  $c_i^{(1)} = 0$ . Portanto, podemos substituir  $c_n^{(1)}$  em 2.151, sem considerar o termo em que  $n = i$ , uma vez que este não contribui para a expansão da base. Com este procedimento, temos:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |n\rangle \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle. \quad (2.153)$$

A partir dessa relação e da 2.150, multiplicando a 2.150 por  $\langle n|$  chega-se na seguinte expressão:

$$\langle n|(E_i^{(0)} - \mathcal{H}_0) \sum_{n' \neq i} |n'\rangle \langle n'|\Psi_i^{(1)}\rangle = \langle n|\mathcal{V}|i\rangle - \langle n|E_i^{(0)}|i\rangle. \quad (2.154)$$

Aplicando  $\mathcal{H}_0$  em  $|n'\rangle$  e lembrando que  $\langle j|k\rangle = \delta_{jk}$ , tem-se:

$$E_i^{(0)} \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle - E_n^{(0)} \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle = \langle n|\mathcal{V}|i\rangle. \quad (2.155)$$

Conhecendo a relação entre as funções de ordem 0 e de ordem 1, ou seja:

$$\langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle = \frac{\langle n|\mathcal{V}|i\rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})}, \quad (2.156)$$

podemos estabelecer a correção de energia de segunda ordem. Para isso, basta usar a terceira equação de 2.150 e utilizar a relação de fechamento:

$$E_i^{(2)} = \langle i|\sum_n \mathcal{V}|n\rangle \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle. \quad (2.157)$$

Com isto temos:



$$E_i^{(2)} = \sum_n \frac{\langle i | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \mathcal{V} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (2.158)$$

que representa a primeira ordem de correção da correlação eletrônica, uma vez que a correção de primeira ordem somada à ordem 0 dá, simplesmente, a energia de Hartree-Fock, ou seja:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_a^N h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}] \quad (2.159)$$

Neste trabalho, usaremos apenas a segunda ordem de correção para a correlação eletrônica. Portanto, a energia será calculada até  $E_i^{(2)}$ , desconsiderando ordens maiores de correção. Há dois principais motivos para não procurarmos por correções de ordens maiores. O primeiro é a utilização prévia do método MP2 (Møller-Plesset de segunda ordem) em outros trabalhos, disponíveis na literatura, que envolvem os complexos  $\text{H}_2\text{O}_2$  e gases nobres que usamos para comparação. O segundo é o alto custo computacional do método. Uma vez discutido os métodos para resolução do problema eletrônico, podemos então apresentar os resultados obtidos nesse trabalho.



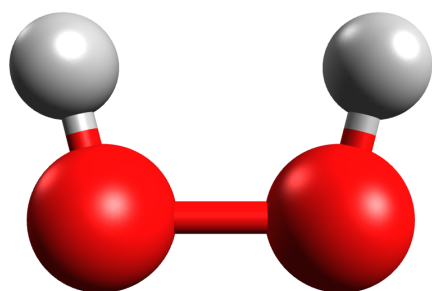
## 3 Resultados

Como discutido no final da sessão 2.3, para que os cálculos da TST possam ser realizados é necessário algumas informações sobre a molécula. Estas são: geometrias, energias e frequências vibracionais para os Estados de Transição e para os reagentes e produtos. Neste trabalho, tais informações foram obtidas resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica (2.103) via teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (Full MP2)(MØLLER; PLESSET, 1934) e com os conjuntos de funções de base de Dunnig aug-cc-PVTZ(DUNNING, 1989; WOON; DUNNING, 1993; WOON; DUNNING, 1994; WILSON et al., 1999) para os complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-He}$ ,  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ ,  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ ,  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ . Já para os complexos com mais elétrons  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Xe}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Rn}$  utilizou-se o pseudo potencial, MP2(Full)/aug-cc-PVTZ-PP. Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados através do pacote computacional *Gaussian 09*(FRISCH et al., 2009). Encontra-se, ainda, no Anexo B um gráfico dos tempos de vida para parte dos complexos, calculado via Método de Representação da Variável Discreta (DVR), onde nota-se que complexos com gases nobres mais pesados têm tempo de vida maior. Apenas o  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-He}$  teve tempo de vida menor que um pico-segundo, sendo assim os outros complexos têm tempo de vida longo suficiente para realizar as transformações analisadas (WOLFGANG, 1970).

### 3.1 Geometrias, Frequências e Energias

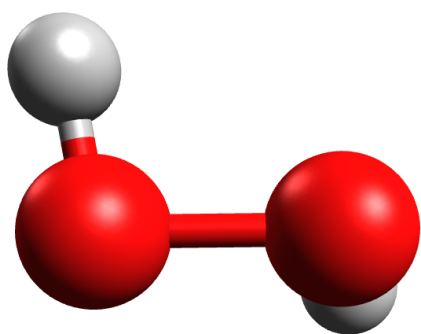
Nesta sessão será explicitada todas as frequências e energias obtidas através do *Gaussian 09* para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e para os complexos Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). As geometrias, porém, serão explicitadas aqui apenas para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro, com objetivo de ilustrar as conformações apresentadas. Os dados das geometrias referentes aos complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  encontram-se no Anexo A.

As Tabelas 1, 2, 3 e 4 mostram as geometrias (em coordenadas cartesianas) para a Barreira Cis, Poço Cis, Barreira Trans e Poço Trans referentes ao  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro. Ao lado de cada tabela mostra-se também as figuras correspondentes de cada conformação do complexo do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro. As figuras foram rotacionadas para facilitar a visualização de cada conformação, portanto, a posição dos átomos nas figuras não reflete as posições presentes nas tabelas.



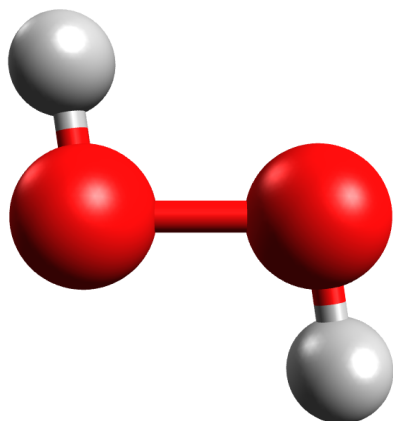
Barreira Cis			
	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O	0,000000	0,728499	-0,103841
O	0,000000	-0,728499	-0,103841
Mu	0,000000	0,965258	0,830730
Mu	0,000000	-0,965258	0,830730

**Figura 5 & Tabela 1** – Geometria para a molécula  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  na configuração de Barreira Cis.



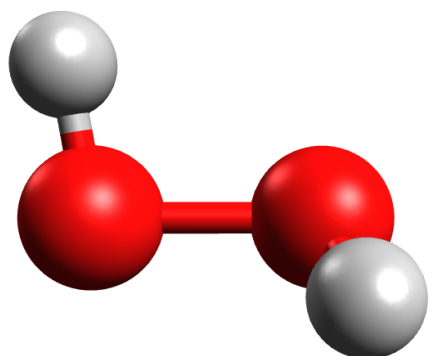
Poço Cis			
	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O	0,715122	-0,112284	-0,058645
O	-0,715122	0,112284	-0,058645
Mu	0,999292	0,642832	0,469161
Mu	-0,999292	-0,642832	0,469161

**Figura 6 & Tabela 2** – Geometria para a molécula  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  na configuração de Poço Cis.



Barreira Trans			
	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O	0,000000	0,728883	0,000000
O	0,000000	-0,728883	0,000000
Mu	0,953504	0,865297	0,000000
Mu	-0,953504	-0,865297	0,000000

**Figura 7 & Tabela 3** – Geometria para a molécula  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  na configuração de Barreira Trans.



Poço Trans			
	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O	-0,715122	-0,112284	-0,058645
O	0,715122	0,112284	-0,058645
Mu	-0,999292	0,642832	0,469161
Mu	0,999292	-0,642832	0,469161

**Figura 8 & Tabela 4** – Geometria para a molécula  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  na configuração de Poço Trans.

A Tabela 5 apresenta as frequências dos modos normais de vibração de cada complexo estudado. As frequências imaginárias (associadas às Barreiras Cis e Trans) estão indicadas por números negativos. Nota-se destas tabelas que, para cada conformação que representa uma barreira ou estrutura de transição, existe somente uma frequência negativa. Por outro lado, as conformações que caracterizam um poço possuem todas as frequências positivas.

$\text{cm}^{-1}$	$\text{Mu}_2\text{O}_2$	$\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-He}$	$\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	$\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	$\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	$\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Xe}$	$\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Rn}$
<i>Barreira Cis</i>							
$\bar{\nu}_1$	-1720,2979	-1715,8083	-1712,3274	-1687,3737	-1674,7348	-1659,7696	-1652,0696
$\nu_2$	924,8347	925,3861	925,3257	925,5793	925,3870	924,9629	924,5637
$\nu_3$	3978,2562	3980,0225	3981,1678	3984,7900	3987,2514	3989,8147	3990,6196
$\nu_4$	4045,9976	4048,2861	4049,5009	4054,4470	4057,5478	4059,8425	4060,1383
$\nu_5$	11110,1197	11118,1898	11118,0614	11106,1347	11090,4288	11063,8317	11047,0096
$\nu_6$	11217,1950	11219,4608	11220,5395	11199,7438	11180,3729	11149,2826	11131,9018
$\nu_7$	–	44,4427	39,3813	57,3214	55,4406	56,1352	55,1661
$\nu_8$	–	55,6070	44,3921	67,6412	73,5509	78,4440	79,1017
$\nu_9$	–	115,7909	141,9002	282,2400	327,9114	363,2461	376,7696
<i>Poço Cis</i>							
$\nu_1$	915,3319	915,0748	915,3908	915,1856	915,4998	915,5071	915,2481
$\nu_2$	1154,4350	1155,0308	1154,7577	1161,7783	1164,9916	1168,3013	1170,0226
$\nu_3$	3797,4673	3797,9714	3798,3722	3800,2382	3801,5370	3802,9413	3803,2965
$\nu_4$	4134,0630	4135,2816	4135,4476	4136,7880	4136,9855	4136,4408	4135,8298
$\nu_5$	11158,2415	11159,6506	11160,0969	11147,7447	11129,8821	11099,3418	11080,1827
$\nu_6$	11166,4716	11169,7534	11169,9027	11160,8979	11159,9941	11158,2899	11156,4240
$\nu_7$	–	30,5650	23,0267	35,9298	34,5936	34,6177	33,8910
$\nu_8$	–	49,7295	41,0275	65,8170	68,3140	70,9630	71,2911
$\nu_9$	–	80,5259	77,1503	195,6617	216,9944	235,8529	249,1110
<i>Barreira Trans</i>							
$\bar{\nu}_1$	-895,1836	-886,0021	-883,9119	-866,2826	-859,4715	-855,3687	-853,5269
$\nu_2$	934,5231	932,6257	932,5484	931,9203	931,5404	930,9953	930,6720
$\nu_3$	3656,0732	3656,0674	3656,6138	3658,3519	3659,3480	3659,8832	3659,9242
$\nu_4$	4345,8505	4344,4186	4344,6182	4342,9410	4342,4476	4341,2501	4340,3768
$\nu_5$	11223,3971	11222,5828	11222,5018	11210,5932	11196,9331	11171,9547	11156,0442
$\nu_6$	11256,1741	11255,3985	11255,1566	11242,4983	11235,8440	11229,8042	11227,2347
$\nu_7$	–	36,9850	31,1967	43,3232	40,6029	39,8367	38,7750
$\nu_8$	–	50,8110	42,9088	63,6681	66,8302	69,2162	69,3833
$\nu_9$	–	90,8047	112,5933	206,5732	235,3206	252,9221	260,0524
<i>Poço Trans</i>							
$\nu_1$	915,3319	915,0748	915,3959	915,1856	915,4999	915,5071	915,2521
$\nu_2$	1154,4350	1155,0308	1154,7409	1161,7783	1164,9921	1168,3014	1169,9537
$\nu_3$	3797,4673	3797,9714	3798,3867	3800,2382	3801,5371	3802,9413	3803,2903
$\nu_4$	4134,0630	4135,2816	4135,4449	4136,7880	4136,9856	4136,4408	4135,8317
$\nu_5$	11158,2415	11159,6506	11160,0833	11147,7447	11129,8823	11099,3417	11080,2349
$\nu_6$	11166,4716	11169,7534	11169,8690	11160,8979	11159,9943	11158,2898	11156,4785
$\nu_7$	–	30,5650	23,2764	35,9298	34,5939	34,6177	33,8771
$\nu_8$	–	49,7295	41,0439	65,8170	68,3142	70,9630	71,2716
$\nu_9$	–	80,5257	77,0519	195,6618	216,9984	235,8534	248,7672

**Tabela 5** – Frequências,  $\nu_i$  em  $\text{cm}^{-1}$ , para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e em complexos com complexos Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) para os modos normais de vibração nas configurações de Poço Cis, Poço Trans, Barreira Cis e Barreira Trans.

As energias eletrônicas correspondentes a cada conformação (Barreira Cis, Poço Cis, Barreira Trans e Poço Trans) são mostradas na Tabela 6. A partir desta tabela, verifica-se a presença de uma barreira ou uma estrutura de transição (Barreira Cis e Barreira Trans) entre dois poços (Poço Cis e Poço Trans). Esta característica indica que podemos usar a TST para determinar a taxa, como uma função da temperatura, da passagem da conformação Poço Cis para o Poço Trans e vice-versa. Como já mencionado, uma vez obtidas as geometrias, frequências e energias de cada conformação (Barreira Cis, Poço Cis, Barreira Trans e Poço Trans) podemos calcular via TST as taxas de transição entre as conformações quirais do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  e Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). Mais detalhadamente, a partir das diferenças entre as energias das barreiras e as energias dos poços podemos obter a energia de ativação e com as geometrias e frequências pode-se determinar as funções de partição, necessárias para o cálculo da taxa de transição quirais via TST.

Molécula	$E_{Barcis}$ (Ha)	$E_{Cis}$ (Ha)	$E_{Bartrans}$ (Ha)	$E_{Trans}$ (Ha)
$\text{Mu}_2\text{O}_2$	-151,3654355	-151,3774822	-151,375721	-151,3774822
He	-154,2604676	-154,2724366	-154,270695	-154,2724366
Ne	-280,1850417	-280,1969434	-280,195219	-280,1969430
Ar	-678,4241676	-678,4357580	-678,434060	-678,4357581
Kr	-2903,705927	-2903,717360	-2903,71565	-2903,717360
Xe	-479,9167604	-479,9279875	-479,926276	-479,9279875
Rn	-439,1736675	-439,1847953	-439,183082	-439,1847953

**Tabela 6** – Energia eletrônica total para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e em complexos com Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn)

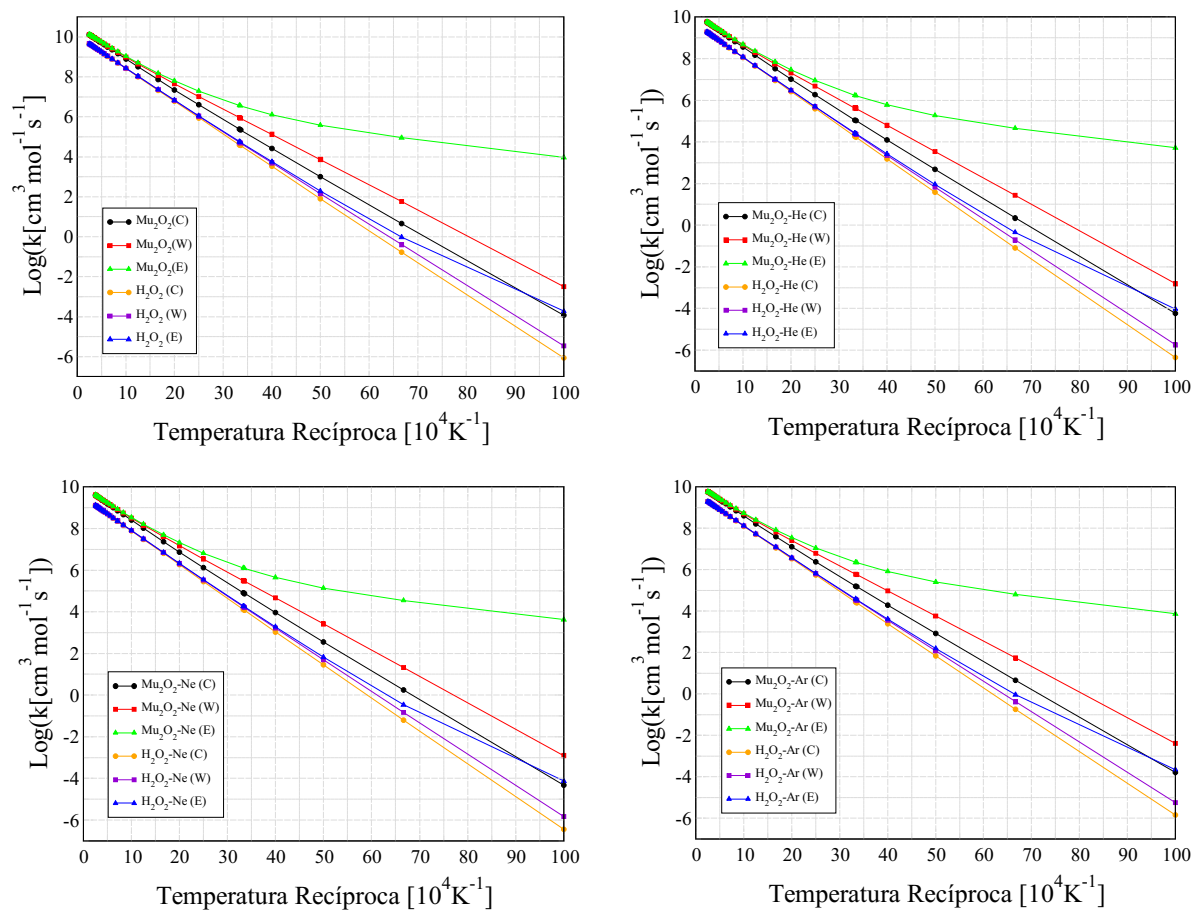
## 3.2 Taxas de transições quirais

Nessa sessão apresentamos os resultados para o efeito isotópico do Muônio sobre as taxas de transição do Peróxido de Hidrogênio. Para as transições das conformações Poço Cis para Poço Trans, consideramos as energias das Barreiras Trans e para as transições das conformações Poço Trans para Poço Cis, as energias das Barreiras Cis. O pacote computacional utilizado para realização dos cálculos está descrito no artigo (ALBERNAZ; GARGANO, 2003). Este código computacional calcula a taxa convencional (C), bem como as taxas com efeitos de tunelamento de Wigner (W) e Eckart (E). Entretanto, para as transições do tipo Poço Trans para Poço Cis, as correções de tunelamento para o potencial de Eckart não convergiram. Este fato é devido a substituição da massa do hidrônio pelo seu isótopo Muônio (massa 9 vezes menor que a do Hidrogênio) o que acarreta um aumento significativo das frequências dos modos de vibração dos complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  e Ng (Ng =

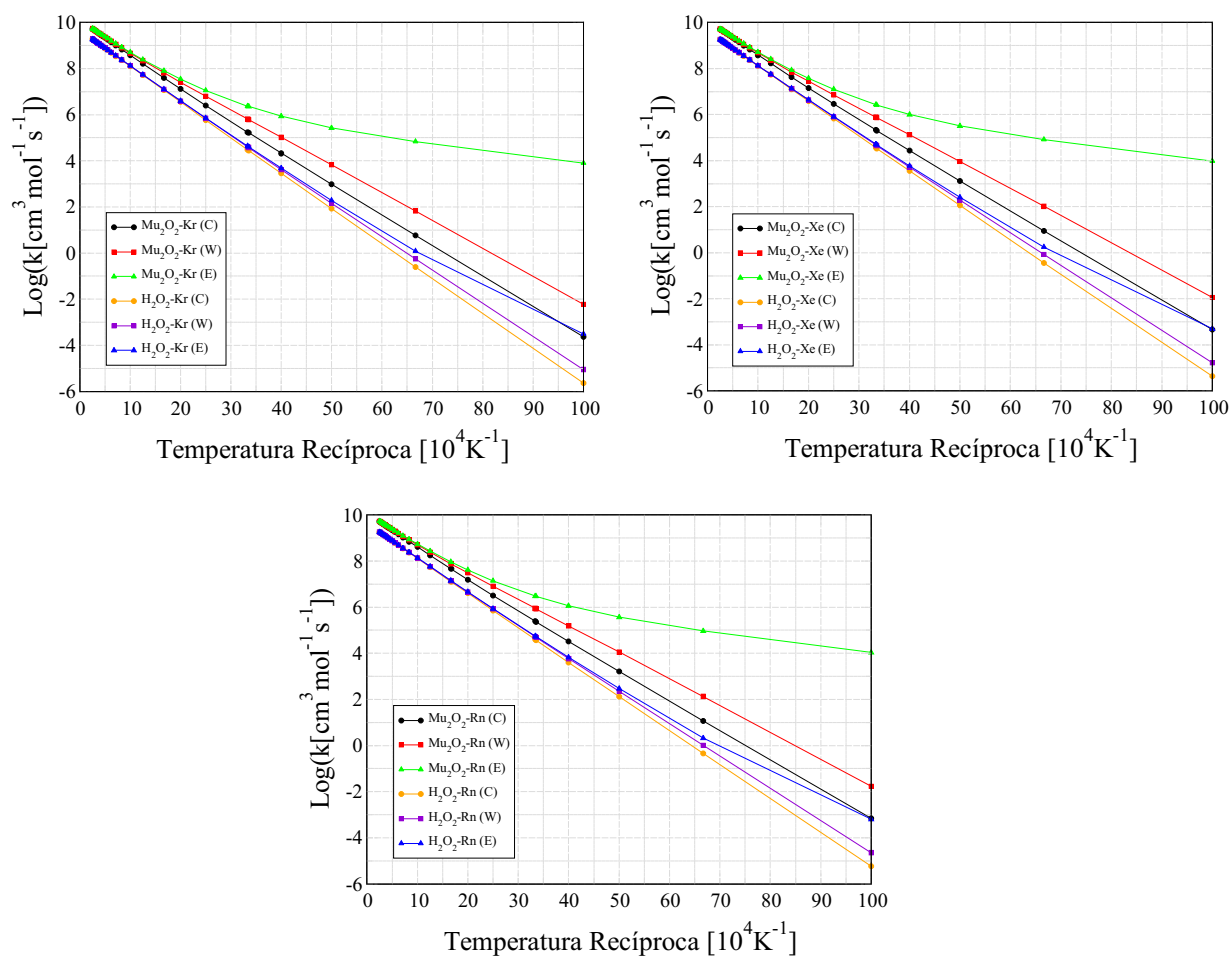
He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn), combinados com a diminuição das barreiras ou estruturas de transição.

As taxas de transição quiral, com e sem correções de tunelamento de Wigner e Eckart (no intervalo de temperatura de 100K a 4000K) entre as conformações Poço Cis e Poço Trans, para os complexos  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Mu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  são mostradas nas Figuras 9 (para  $\text{Ng} = \text{He}, \text{Ar}$  e  $\text{Ar}$ ) e 10 (para  $\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$  e  $\text{Rn}$ ). As Figuras 11 e 12 mostram os mesmos tipos de taxa de transição, porém para as conformações Poço Trans e Poço Cis. A partir destas figuras nota-se que as taxas de transição convencionais e com correções de tunelamento se tornam iguais (para cada sistema) para o regime de alta temperatura. Verifica-se também através destas figuras que as taxas de transições para os complexos envolvendo o Muônio são maiores que as taxas para o Hidrogênio, principalmente para baixas temperaturas. Este fato evidencia a importância do efeito isotópico (substituição do Hidrogênio pelo seu isótopo Muônio) na promoção da mudança de quiralidade dos complexos  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ . Desta forma, o efeito isotópico pode ser visto como um “catalisador” de taxas de transição quiral dos complexos envolvendo o Peróxido de Hidrogênio isolado e em complexos com gases nobres.

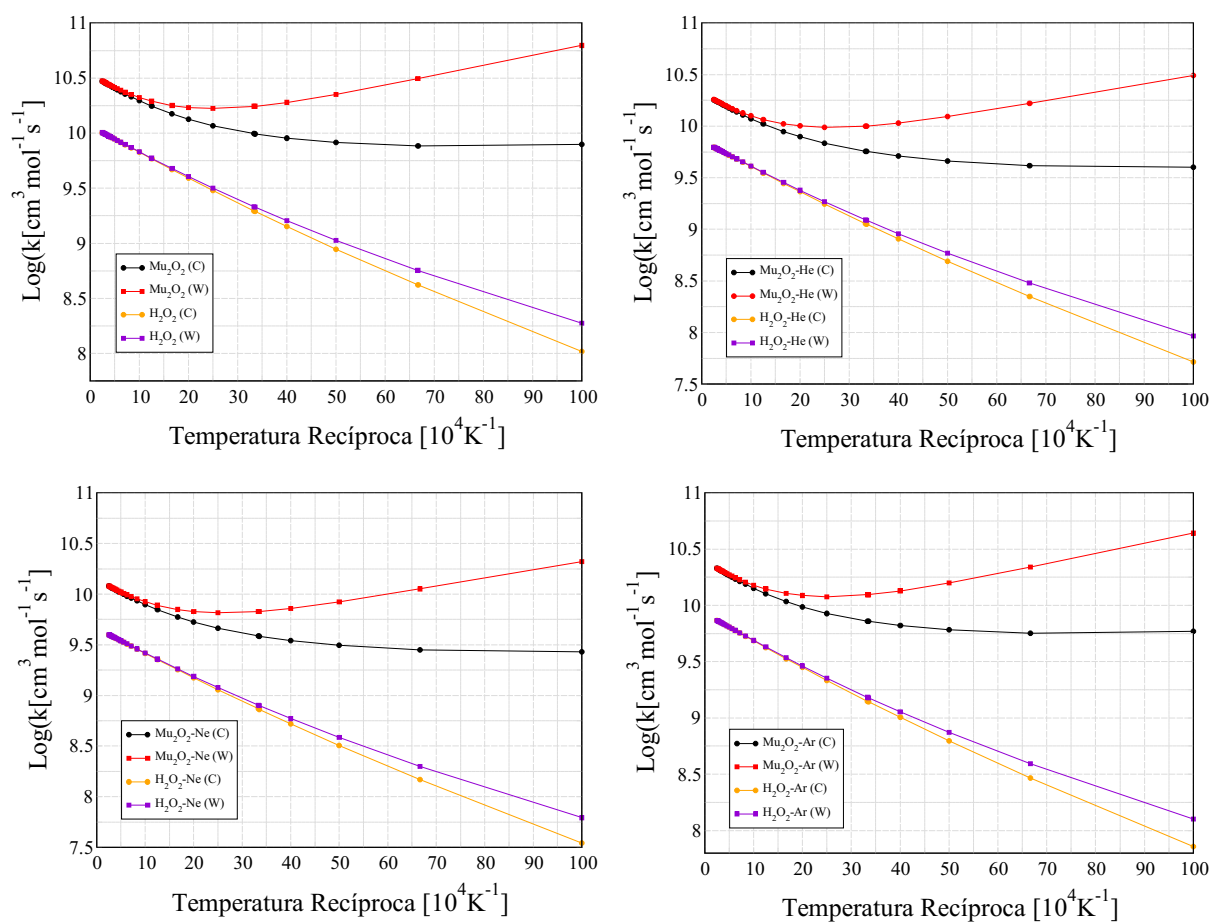




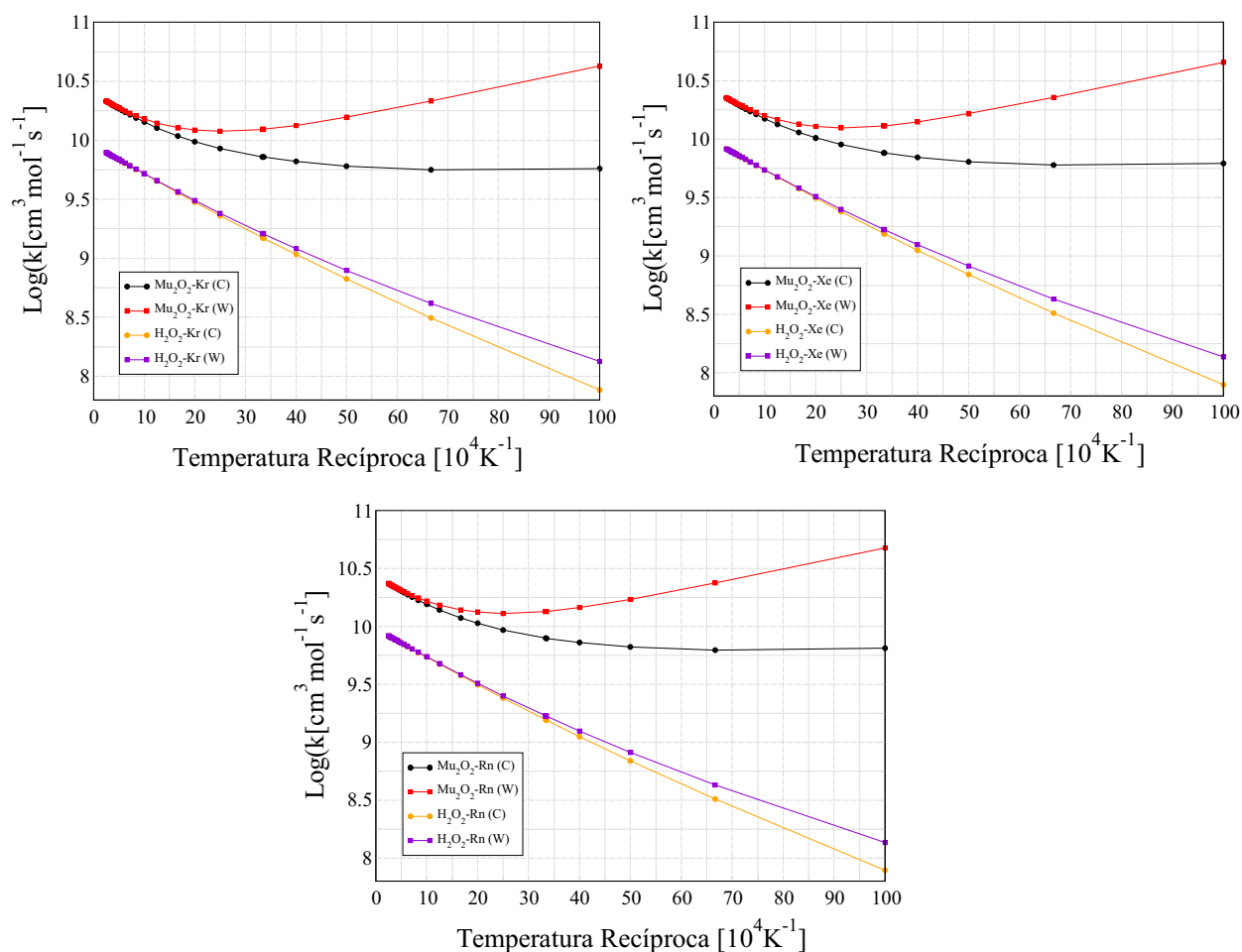
**Figura 9** – Taxas de transição quiral convencional (C) e com correções de tunelamento de Wigner (W) e Eckart (E) (para a temperatura variando de 100 a 4000K) entre as conformações Cis e Trans para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  puro,  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e complexos  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{He}, \text{Ne}$  e  $\text{Ar}$ ).



**Figura 10** – Taxas de transição quiral convencional (C) e com correções de tunelamento de Wigner (W) e Eckart (E) (para a temperatura variando de 100 a 4000K) entre as conformações Cis e Trans para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  puro,  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e complexos  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ng e  $\text{Mu}_2\text{O}_2$ -Ng (Ng = Kr, Xe e Rn).



**Figura 11** – Taxas de transição quiral convencional (C) e com correções de tunelamento de Wigner (W) (para a temperatura variando de 100 a 4000K) entre as conformações Trans e Cis para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  puro,  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e complexos  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{He}, \text{Ne}$  e  $\text{Ar}$ ).



**Figura 12** – Taxas de transição quiral convencional (C) e com correções de tunelamento de Wigner (W) (para a temperatura variando de 100 a 4000K) entre as conformações Trans e Cis para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  puro,  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e complexos  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$  e  $\text{Rn}$ ).

Além da regressão, também foi feito o ajuste para a equação de *Arrhenius modificada* (2.88). Os valores ajustados para as constantes de cada sistema estão nas tabelas 7 e 8, onde a primeira é referente às transições do Poço Cis para o Poço Trans e a segunda às transições do Poço Trans para o Poço Cis, sem e com correções de tunelamento. Vale ressaltar que as constantes são aquelas que melhor ajustam as curvas para a taxa em função da temperatura. Dessa forma, os valores não são necessariamente os valores do sistema e haverá alterações nas energias de ativação.

Mu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ng	E <sub>aC</sub>	n <sub>C</sub>	A <sub>C</sub> (×10 <sup>8</sup> )	E <sub>aW</sub>	n <sub>W</sub>	A <sub>W</sub> (×10 <sup>8</sup> )	E <sub>aE</sub>	n <sub>E</sub>	A <sub>E</sub> (×10 <sup>4</sup> )
Puro	6406,0	0,34215	17,86	5670,5	0,31138	20,61	2076,5	1,7109	1,6116
He	6385,6	0,33589	8,28	5650,8	0,30602	9,49	2028,3	1,7193	0,6616
Ne	6359,2	0,33114	6,01	5624,9	0,30197	6,85	2003,0	1,7161	0,4743
Ar	6191,0	0,31769	9,56	5460,5	0,29348	10,47	1994,3	1,6497	1,1818
Kr	6098,4	0,30909	9,25	5370,0	0,28737	9,92	1976,7	1,6165	1,4079
Xe	5955,9	0,30284	9,19	5229,9	0,28407	9,63	1952,3	1,5681	1,9975
Rn	5877,9	0,30229	9,34	5153,2	0,28501	9,68	1942,4	1,5422	2,5149

**Tabela 7** – Constantes para transições do Poço Trans para o Poço Cis, para taxas convencionais (C), com correção de Wigner (W) e com correção de Eckart (E), para os complexos Mu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ng.

Mu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ng	E <sub>aC</sub>	n <sub>C</sub>	A <sub>C</sub> (×10 <sup>9</sup> )	E <sub>aW</sub>	n <sub>W</sub>	A <sub>W</sub> (×10 <sup>8</sup> )
Puro	86,47	0,34	1,82	-417,17	0,43	8,27
He	124,12	0,34	1,12	-375,31	0,43	5,07
Ne	121,76	0,34	0,77	-376,71	0,43	3,47
Ar	79,13	0,34	1,30	-411,11	0,43	5,88
Kr	83,51	0,34	1,32	-403,51	0,43	5,94
Xe	77,79	0,35	1,37	-407,27	0,44	6,16
Rn	74,13	0,35	1,40	-410,05	0,44	6,27

**Tabela 8** – Constantes para transições do Poço Cis para o Poço Trans, para taxas convencionais (C) e com correção de Wigner (W), para os complexos Mu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ng. Aqui não há correção de Eckart devido a não convergência das taxas com esta correção.

As tabelas 9 e 10 apresentam as razões entre as taxas de transições quirais Poço Trans e Poço Cis e entre Poço Cis e Poço Trans, para a temperatura mais baixa de 100K, respectivamente. Usando como exemplo a taxa convencional para o Mu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puros, temos que a diferença entre eles na escala logarítmica foi de 2,1477 o que implica em uma razão entre os valores das taxas de 141 vezes.

Como já mencionado, as taxas para transições entre as conformações Trans e Cis do Mu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não convergiram para um potencial do tipo Eckart. Dessa forma, não foi possível

Razão ( $k_{\text{Mu}_2\text{O}_2}/k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ )	C	W	E
Puro	$1,41 \times 10^2$	$9,12 \times 10^2$	$5,01 \times 10^7$
He	$1,34 \times 10^2$	$8,66 \times 10^2$	$5,60 \times 10^7$
Ne	$1,31 \times 10^2$	$8,47 \times 10^2$	$5,68 \times 10^7$
Ar	$1,14 \times 10^2$	$7,33 \times 10^2$	$3,36 \times 10^7$
Kr	$1,04 \times 10^2$	$6,67 \times 10^2$	$2,57 \times 10^7$
Xe	$1,08 \times 10^2$	$6,91 \times 10^2$	$1,92 \times 10^7$
Rn	$1,18 \times 10^2$	$7,50 \times 10^2$	$1,70 \times 10^7$

**Tabela 9** – Razão das taxas de transição quiral entre as conformações Poço Trans e Poço Cis para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  isolados e na presença de gases nobres. A razão foi feita para a taxa convencional (C), com correção de Wigner (W) e correção de Eckart (E).

determinar a razão entre as taxas de transição do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  e do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com esta correção de tunelamento.

Razão ( $k_{\text{Mu}_2\text{O}_2}/k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ )	C	W
Puro	$7,56 \times 10^1$	$3,31 \times 10^2$
He	$7,70 \times 10^1$	$3,35 \times 10^2$
Ne	$7,76 \times 10^1$	$3,37 \times 10^2$
Ar	$8,15 \times 10^1$	$3,47 \times 10^2$
Kr	$7,50 \times 10^1$	$3,17 \times 10^2$
Xe	$7,85 \times 10^1$	$3,31 \times 10^2$
Rn	$8,27 \times 10^1$	$3,48 \times 10^2$

**Tabela 10** – Razão das taxas de transição quirais entre as conformação Poço Cis e Poço Trans para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  isolados e na presença de gases nobres. A razão foi feita para a taxa convencional (C) e com correção de Wigner (W).

# Conclusão

Neste trabalho, foram investigadas as taxas de transição entre as conformações quirais do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  e de complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  em função da temperatura. Estas taxas foram comparadas às taxas do Peróxido de Hidrogênio, para que se pudesse observar o efeito isotópico do Muônio sobre as taxas desse. As taxas foram obtidas por meio da Teoria de Estado de Transição e para tal foi necessário calcular as geometrias, frequências e energias do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$  e  $\text{Rn}$ ).

Foi possível notar que houve um grande aumento para as frequências dos modos normais, se comparadas às frequências do Peróxido de Hidrogênio. Isso era esperado devido a massa inferior do Muônio, que corresponde a um nono da massa do Hidrogênio. Foi observado também que as energias eletrônicas para os sistemas com o Muônio e sistemas com Hidrogênio foram as mesmas, sendo assim a curva característica da energia eletrônica em relação as suas conformações é a mesma. Na prática isso significa que as barreiras de energia que devem ser atravessadas para mudança entre as conformações quirais do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  são exatamente as mesmas para o caso do Hidrogênio e, portanto, a comparação entre essas taxas pode ser realizada.

Em relação as taxas, foi possível perceber que houve um grande aumento devido ao efeito isotópico. As taxas de transição do  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  são significativamente maiores, sendo que para a taxa convencional houve um aumento da ordem de  $10^2$  para as transições Poço Cis para Poço Trans. Esse aumento foi da ordem de  $10^1$  para as transições Poço Trans para Poço Cis.

Ainda sobre as taxas, os maiores aumentos das taxas de transição convencional entre as conformações quirais Trans e Cis foram para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2$  puro e para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-He}$ . Já para a transições do Poço Cis para o Poço Trans, as maiores diferenças entre as taxas foram para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Rn}$  e para o  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ .

Os resultados obtidos podem fornecer ferramentas para o estudo de moléculas mais complexas, mostrando a influência da massa sobre as taxa de transição entre conformações quirais. Outros estudos podem ser realizados com o deutério e o trítio, que são isótopos mais pesados do Hidrogênio. Pode-se ainda verificar o que ocorre com a troca do oxigênio pelos seus isótopos fazendo assim uma vasta caracterização desse problema. A quiralidade é uma notável característica molecular e espera-se que esse estudo possa ajudar no seu entendimento.





## Referências

- ALBERNAZ, A.; GARGANO, R. A simple program to determine the reaction rate and thermodynamic properties of reacting system. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, s 664–665, p. 135–143, 12 2003. Citado na página 53.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, J. *Atkins' physical chemistry*. [S.l.]: Oxford university press, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 23, 25, 27, 29 e 31.
- BAILEY, D.; RIZK, E. B. Origin and use of hydrogen peroxide in neurosurgery. *Neurosurgery*, Oxford University Press, v. 89, n. 1, p. E3–E7, 2021. Citado na página 15.
- BELL, R. P. The tunnel effect correction for parabolic potential barriers. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 55, p. 1–4, 1959. Citado na página 33.
- BELL, R. P. *The tunnel effect in chemistry*. [S.l.]: Springer, 2013. Citado na página 33.
- COHEN-TANNOUDJI, C. et al. *Quantum mechanics. Volume I, Basic concepts, tools, and applications*. [S.l.]: Wiley-Vch, 2020. Citado na página 25.
- DUNNING, 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.456153>>. Citado na página 49.
- ECKART, C. The penetration of a potential barrier by electrons. *Physical Review*, APS, v. 35, n. 11, p. 1303, 1930. Citado na página 32.
- FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 09 Revision E.01*. [S.l.]: Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009. Citado na página 49.
- FUKUZUMI, S.; YAMADA, Y.; KARLIN, K. D. Hydrogen peroxide as a sustainable energy carrier: Electrocatalytic production of hydrogen peroxide and the fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 82, p. 493–511, 11 2012. Citado na página 15.
- MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 46, p. 618–622, Oct 1934. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.46.618>>. Citado na página 49.
- MORO, A.; INVERNIZZI, N. A tragédia da talidomida. *História, Ciências, Saúde-Manguinhos*, v. 24, 2017. Citado na página 15.
- PATHRIA, R. K.; BEALE, P. D. *Statistical mechanics*. [S.l.]: Elsevier/Academic Press, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 24, 26 e 27.
- RONCARATTI, L. F. et al. Chirality of weakly bound complexes: The potential energy surfaces for the hydrogen-peroxidenoble-gas interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 13, p. 134309, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4897136>>. Citado na página 16.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Dover Publications, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

Só, Y. A. d. O.; GARGANO, R. Estudo da taxa de transição de conformações quirais do peróxido de hidrogênio isolado e na presença de gases nobres. *Tese de Mestrado (Física)- Instituto de Física, Universidade de Brasília*, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 16.

Só, Y. A. d. O. et al. Theoretical investigation on h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>-ng (he, ne, ar, kr, xe, and rn) complexes suitable for stereodynamics: Interactions and thermal chiral rate consequences. *Frontiers in Chemistry*, v. 6, 2019. ISSN 2296-2646. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2018.00671>>. Citado na página 16.

WALKER, D. C. *Muon and Muonium Chemistry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.

WERNIMONT, E. et al. Past and present uses of rocket grade hydrogen peroxide. *General Kinetics, LLC Aliso Viejo, CA*, v. 92656, 1999. Citado na página 15.

WIGNER, E. Über das überschreiten von potentialschwellen bei chemischen reaktionen. In: *Part I: physical chemistry. Part II: solid state physics*. [S.l.]: Springer, 1997. p. 96–109. Citado na página 32.

WILSON, A. K. et al. 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.478678>>. Citado na página 49.

WOLFGANG, R. Energy and chemical reaction. ii. intermediate complexes vs. direct mechanisms. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 3, n. 2, p. 48–54, 1970. Citado na página 49.

WOON, D. E.; DUNNING, 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.464303>>. Citado na página 49.

WOON, D. E.; DUNNING, 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.466439>>. Citado na página 49.

# Anexos



# ANEXO A – Geometrias para os Complexos Formados por Muônio e Gases Nobres

Geometrias para os complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-He}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ne}$

Barreira Cis				Barreira Cis			
	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)		X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
O	0.425262	0.728400	0.000000	O	-1.467291	0.230300	0.000000
O	0.425262	-0.728364	0.000000	O	-0.958292	-1.134697	0.000000
Mu	-0.509396	0.964761	0.000000	Mu	-0.673853	0.777952	0.000000
Mu	-0.509396	-0.964724	0.000000	Mu	0.000000	-1.029140	0.000000
He	-2.892698	-0.000162	0.000000	Ne	2.007851	0.748637	0.000000
Poço Cis				Poço Cis			
O	-0.291061	0.759523	0.003206	O	-1.240945	0.745002	0.003887
O	-0.419604	-0.678045	-0.110951	O	-1.237062	-0.698089	-0.111155
Mu	0.668922	0.834218	0.052045	Mu	-0.291765	0.907910	0.049321
Mu	-0.837382	-0.872395	0.735953	Mu	-1.631608	-0.930803	0.737200
He	2.926889	-0.306826	0.036981	Ne	2.174743	-0.035241	0.007162
Barreira Trans				Barreira Trans			
O	-0.314523	0.773900	0.000000	O	-0.961360	1.097770	0.000000
O	-0.314523	-0.684540	0.000000	O	-1.258016	-0.330222	0.000000
Mu	0.639076	0.910045	0.000000	Mu	0.000000	1.036935	0.000000
Mu	-1.268184	-0.820476	0.000000	Mu	-2.219401	-0.269280	0.000000
He	2.830741	-0.402225	0.000000	Ne	1.997441	-0.690804	0.000000
Poço Trans				Poço Trans			
O	0.291061	0.759523	0.003206	O	1.241541	0.744763	0.005606
O	0.419604	-0.678045	-0.110951	O	1.237434	-0.698110	-0.112096
Mu	-0.668922	0.834218	0.052045	Mu	0.292027	0.908834	0.038073
Mu	0.837382	-0.872395	0.735953	Mu	1.619759	-0.932860	0.741279
He	-2.926889	-0.306826	0.036981	Ne	-2.174358	-0.034920	0.007257

**Tabela 11** – Geometrias obtidas através do *Gaussian09* para os complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-He}$  (à esquerda) e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ne}$  (à direita) para as configurações de barreira cis, poço cis, barreira trans e poço trans

Geometrias para o complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ar}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ 

Barreira Cis				Barreira Cis			
	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)		X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
O	-0.020938	0.056511	0.714321	O	-0.728341	-2.472937	0.000000
O	0.006588	0.063009	-0.733247	O	0.728248	-2.473576	-0.000000
Mu	0.033766	1.004795	0.881853	Mu	-0.960303	-1.536514	0.000000
Mu	0.862299	-0.355641	-0.882012	Mu	0.961046	-1.537358	-0.000000
Ar	-0.007612	3.600979	0.019084	Kr	0.000000	1.184610	-0.000000
Poço Cis				Poço Cis			
O	-0.020938	0.056511	0.714321	O	-2.430654	0.747706	-0.000829
O	0.006588	0.063009	-0.733247	O	-2.457836	-0.695815	-0.107873
Mu	0.033766	1.004795	0.881853	Mu	-1.479170	0.886611	0.078047
Mu	0.862299	-0.355641	-0.882012	Mu	-2.888306	-0.913392	0.726983
Ar	-0.007612	3.600979	0.019084	Kr	1.207650	-0.010787	0.001794
Barreira Trans				Barreira Trans			
O	1.794476	0.739752	-0.000003	O	-2.440835	-0.741429	0.000076
O	1.656644	-0.712343	0.000004	O	-2.318038	0.712113	-0.000125
Mu	0.857386	0.964473	0.000024	Mu	-1.501090	-0.956081	-0.000588
Mu	2.593431	-0.937377	-0.000017	Mu	-3.257182	0.927312	0.000650
Ar	-1.725543	-0.013688	-0.000001	Kr	1.189702	0.007314	0.000009
Poço Trans				Poço Trans			
O	1.773006	0.748068	-0.001652	O	2.430654	0.747706	-0.000829
O	1.796058	-0.695714	-0.107551	O	2.457836	-0.695815	-0.107873
Mu	0.822672	0.889326	0.083272	Mu	1.479170	0.886611	0.078047
Mu	2.232741	-0.913326	0.724069	Mu	2.888306	-0.913392	0.726983
Ar	-1.755996	-0.021935	0.003682	Kr	-1.207650	-0.010787	0.001794

**Tabela 12** – Geometrias obtidas através do *Gaussian09* para os complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ar}$  (à esquerda) e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Kr}$  (à direita) para as configurações de barreira cis, poço cis, barreira trans e poço trans

Geometrias para o complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Xe}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ 

Barreira Cis				Barreira Cis			
	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)		X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
O	-0.728310	-2.887489	0.000000	O	-0.728368	-3.224844	0.000000
O	0.728319	-2.887430	-0.000000	O	0.728367	-3.224853	-0.000000
Mu	-0.959662	-1.950446	0.000000	Mu	-0.959098	-2.287379	0.000000
Mu	0.959595	-1.950368	-0.000000	Mu	0.959109	-2.287391	-0.000000
Xe	-0.000000	0.927781	0.000000	Rn	0.000000	0.653167	0.000000
Poço Cis				Poço Cis			
O	-2.856836	0.746157	-0.000018	O	-3.201470	0.745216	-0.000108
O	-2.878544	-0.697373	-0.108232	O	-3.216376	-0.698545	-0.108173
Mu	-1.905118	0.888972	0.074539	Mu	-2.250254	0.892382	0.076178
Mu	-3.301690	-0.917584	0.729704	Mu	-3.639050	-0.920531	0.729584
Xe	0.946108	-0.006697	0.001144	Rn	0.665489	-0.004014	0.000703
Barreira Trans				Barreira Trans			
O	0.726589	-2.868725	0.000000	O	-3.206268	-0.740293	-0.000049
O	-0.726541	-2.739529	0.000000	O	-3.080678	0.713254	0.000079
Mu	0.945265	-1.929471	0.000000	Mu	-2.266208	-0.956598	0.000370
Mu	-0.945651	-3.677839	0.000000	Mu	-4.019594	0.929922	-0.000412
Xe	-0.000000	0.934692	-0.000000	Rn	0.657923	0.002825	-0.000002
Poço Trans				Poço Trans			
O	2.856836	0.746157	-0.000018	O	3.201466	0.745216	-0.000109
O	2.878544	-0.697373	-0.108232	O	3.216393	-0.698541	-0.108171
Mu	1.905118	0.888972	0.074539	Mu	2.250251	0.892370	0.076187
Mu	3.301690	-0.917584	0.729704	Mu	3.639087	-0.920520	0.729575
Xe	-0.946108	-0.006697	0.001144	Rn	-0.665491	-0.004015	0.000703

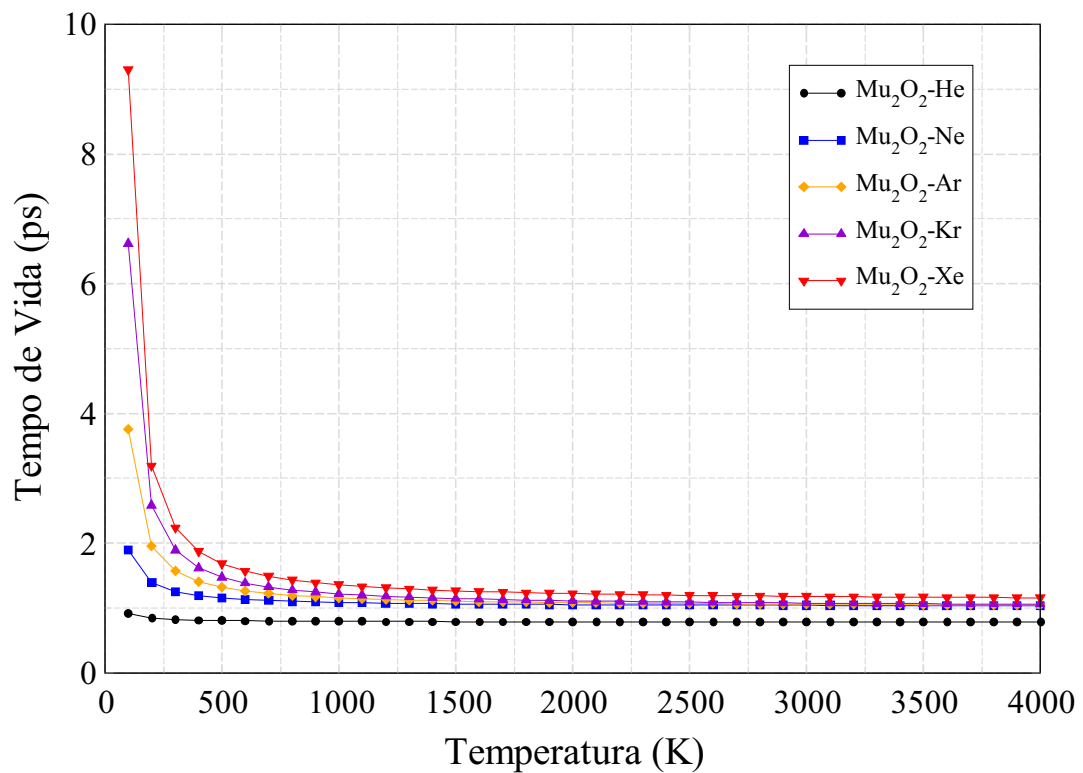
**Tabela 13** – Geometrias obtidas através do *Gaussian09* para os complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Xe}$  (à esquerda) e  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Rn}$  (à direita) para as configurações de barreira cis, poço cis, barreira trans e poço trans





## ANEXO B – Tempo de Vida dos Complexos formados por Muônio e Gases Nobres

Tempo de Vida dos Complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$



**Figura 13** – Tempo de vida em pico-segundos dos complexos  $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$  e  $\text{Xe}$ ) em função da temperatura (100 - 4000 K) em Kelvin.