



Universidade de Brasília

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

HUGO TEOLFE FELIPE SILVA

**ANÁLISE DO MECANISMO DE TRANSIÇÃO EM
CONFORMAÇÕES QUIRAIS DE PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO (MU, H, D, T) COM GASES NOBRES.**

BRASÍLIA

13 DE MARÇO DE 2025

Hugo Teolfe Felipe Silva

**Análise do Mecanismo de Transição em Conformações
Quirais de Peróxido de Hidrogênio (Mu, H, D, T) com
Gases Nobres.**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Ricardo Gargano

Coorientador: Flávio Olimpio Sanches Neto

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

13 de Março de 2025

Agradecimentos

Sem cada uma das plantas e animais de um ecossistema, não se cria uma floresta. O mesmo vale para a condição humana, em que cada indivíduo de um ciclo é importante para o nosso desenvolvimento. Aqui estão listados alguns dos muitos que me ajudaram no caminho que possibilitou a execução desse trabalho.

Começo agradecendo meus pais, Alcineia Teolfé e Edson Antonio, pelo apoio e paciência durante minha jornada acadêmica, calma que talvez tenha mais!

Agradeço também aos meus amigos e colegas que estiveram presentes durante os últimos dois anos. Muito obrigado pelas risadas, pelas brincadeiras, pelas conversas e pelas discussões. Vocês tornam a vida leve.

Agradeço também a todos os servidores e terceirizados que fazem a UnB funcionar, a todos os professores que passaram pela minha formação e a todos os colegas que estavam em aulas, reuniões e provas intermináveis. Que todo serviço seja devolvido.

Agradeço ao meu orientador Ricardo Gargano, pela oportunidade, pela mentoria e pelas risadas! Valeu, grande Gargano! E também ao meu coorientador, Flávio Olimpio, cujas sugestões foram imprescindíveis para a execução dessa dissertação.

Agradeço também a Capes pelo fornecimento da bolsa de mestrado.

Por último, gostaria de agradecer a Alexandra Elbakyan, criadora do Sci-Hub. Sem seu trabalho de democratização do conhecimento científico a seção de Referências desse trabalho estaria vazia.

Resumo

O peróxido de hidrogênio é a molécula mais simples a apresentar quiralidade por suas características rotacionais. Com propriedades abrasivas e alto poder de oxidação, há amplo interesse na biologia, física, medicina e na indústria. Este trabalho visa estudar a influência dos gases nobres sobre a rotação interna da molécula de peróxido de hidrogênio aprofundando a análise das taxas e elucidando a interação entre os complexos X_2O_2-Ng ($X = Mu, H, D, T$; $Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn$). O estudo das taxas de transição entre conformações quirais do peróxido de hidrogênio foi feito a partir da Teoria de Estado de Transição Convencional e com correções de Wigner e Bell, bem como a aplicação da Teoria de Estado de Transição deformada (dTST). A análise de interação entre os complexos foi feita com base na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM). O nível de cálculo utilizado foi MP2(Full) com bases aug-cc-pVTZ (He, Ne, Ar, Kr) e aug-cc-pVTZ-PP (Xe, Rn), além das correções BSSE e ZPE. Os resultados mostram o efeito isotópico sobre as energias de ativação, com as energias das barreiras do muônio, em média, $0.910 \text{ kcal.mol}^{-1}$ menores que as do hidrogênio. Para o deutério e trítio, estas energias são, em média, $0.124 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $0.173 \text{ kcal.mol}^{-1}$ maiores que as do hidrogênio, respectivamente. A análise da estrutura topológica da densidade de carga evidenciou a formação de pontos críticos de anel nas configurações de barreira cis, com uma depleção eletrônica local. Essa depleção aumenta com o número atômico dos gases nobres associados. A influência dos gases nobres se estende para a ligação entre os oxigênios; a intensidade da ligação é máxima para sistemas com neônio. Nos sistemas com xenônio e radônio, a ligação entre os oxigênios passa a ser do tipo iônica, com uma pequena depleção de cargas ($\nabla^2\rho(r_c) > 0$) no ponto crítico de ligação.

Palavras-chaves: Isótopos de Hidrogênio. Teoria de Estado de Transição. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas. Interações de van der Waals.

Abstract

Hydrogen peroxide is the simplest molecule to present chirality due to its rotational properties. With an abrasive nature and high oxidation power, the molecule is of broad interest in biology, physics, medicine, and also in industry. This work aims to study the influence of noble gases upon hydrogen peroxide's internal rotation, deepening the analysis of the rates and elucidating the interactions between the X_2O_2 -Ng complexes ($X = \text{Mu, H, D, T}$; Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). The study of the transition rates between chiral conformations of hydrogen peroxide was carried out based on the Conventional Transition State Theory and with corrections by Wigner and Bell, in addition to the application of the deformed Transition State Theory (dTST). The analysis of the interaction between the complexes was carried out based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. The calculation level used was MP2(Full) with aug-cc-pVTZ (He, Ne, Ar, Kr) and aug-cc-pVTZ-PP (Xe, Rn) bases, in addition to BSSE and ZPE corrections. The results show the isotopic effect on activation energies, with muonium barrier energies, on average, $0.910 \text{ kcal.mol}^{-1}$ lower than those of hydrogen. For deuterium and tritium, these energies are, on average, $0.124 \text{ kcal.mol}^{-1}$ and $0.173 \text{ kcal.mol}^{-1}$ higher than those of hydrogen, respectively. The analysis of the topological structure of the charge density showed the formation of ring critical points in cis barrier configurations, with a local electronic depletion. This depletion increases with the atomic number of the associated noble gases. The influence of the noble gases extends to the bond between the oxygen, the bond intensity being maximum for systems with neon. In systems with xenon and radon, the bond between the oxygen becomes ionic, with a small depletion of charges ($\nabla^2\rho(r_c) > 0$) at the bond critical point.

Keywords: Hydrogen Isotopes. Transition State Theory. Quantum Theory of Atoms in Molecules. van der Waals interactions.

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: (SILVA, 2022) 22
- Figura 2 – Representação ilustrativa do Muônio (Mu), formado por um anti-múon (μ^+) e um elétron orbital (e). 23
- Figura 3 – 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. 26
- Figura 4 – Logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral para os sistemas $Mu_2O_2 - N_g$ em função da temperatura recíproca (K^{-1}) escalonada por 10^4 . A temperatura variou entre 4000 K ($10^4/T=2.5$) e 100 K ($10^4/T=100.0$); (C) descreve a taxa convencional (sem correções de tunelamento), (W) simboliza a taxa com correção de tunelamento de Wigner, (b58) indica a taxa com a correção de tunelamento de Bell e (dTST) representa a taxa obtida pela Teoria de Estado de Transição Deformada. 56
- Figura 5 – Logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral para os sistemas $H_2O_2 - N_g$ em função da temperatura recíproca (K^{-1}) escalonada por 10^4 . A temperatura variou entre 4000 K ($10^4/T=2.5$) e 100 K ($10^4/T=100.0$); (C) descreve a taxa convencional (sem correções de tunelamento), (W) simboliza a taxa com correção de tunelamento de Wigner, (b58) indica a taxa com a correção de tunelamento de Bell e (dTST) representa a taxa obtida pela Teoria de Estado de Transição Deformada. 57
- Figura 6 – Logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral para os sistemas $D_2O_2 - N_g$ em função da temperatura recíproca (K^{-1}) escalonada por 10^4 . A temperatura variou entre 4000 K ($10^4/T=2.5$) e 100 K ($10^4/T=100.0$); (C) descreve a taxa convencional (sem correções de tunelamento), (W) simboliza a taxa com correção de tunelamento de Wigner, (b58) indica a taxa com a correção de tunelamento de Bell e (dTST) representa a taxa obtida pela Teoria de Estado de Transição Deformada. 58
- Figura 7 – Logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral para os sistemas $T_2O_2 - N_g$ em função da temperatura recíproca (K^{-1}) escalonada por 10^4 . A temperatura variou entre 4000 K ($10^4/T=2.5$) e 100 K ($10^4/T=100.0$) e (C) descreve a taxa convencional (sem correções de tunelamento), (W) simboliza a taxa com correção de tunelamento de Wigner, (b58) indica a taxa com a correção de tunelamento de Bell e (dTST) representa a taxa obtida pela Teoria de Estado de Transição Deformada. 59

Figura 8 – Sistemas X_2O_2 -He, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (\text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T})$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $O^{(1)}$ se liga a $X^{(3)}$ e $O^{(2)}$ a $X^{(4)}$ 62

Figura 9 – Sistemas X_2O_2 -Ne, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (\text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T})$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $O^{(1)}$ se liga a $X^{(3)}$ e $O^{(2)}$ a $X^{(4)}$ 63

Figura 10 – Seção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -He nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade. 64

Figura 11 – Seção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ne nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade. 64

Figura 12 – Sistemas X_2O_2 -Ar, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (\text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T})$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $O^{(1)}$ se liga a $X^{(3)}$ e $O^{(2)}$ a $X^{(4)}$ 65

Figura 13 – Sistemas X_2O_2 -Kr, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (\text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T})$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $O^{(1)}$ se liga a $X^{(3)}$ e $O^{(2)}$ a $X^{(4)}$ 66

- Figura 14 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ar nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). 67
- Figura 15 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Kr nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). 67
- Figura 16 – Sistemas X_2O_2 -Xe, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (\text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T})$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $\text{O}^{(1)}$ se liga a $\text{X}^{(3)}$ e $\text{O}^{(2)}$ a $\text{X}^{(4)}$ 68
- Figura 17 – Sistemas X_2O_2 -Rn, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (\text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T})$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $\text{O}^{(1)}$ se liga a $\text{X}^{(3)}$ e $\text{O}^{(2)}$ a $\text{X}^{(4)}$ 69
- Figura 18 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Xe nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). 70
- Figura 19 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Rn nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). 70
- Figura 20 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -He nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade. Feito com AIMALL. 83

Figura 21 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ne nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.	84
Figura 22 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ar nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.	84
Figura 23 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Kr nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.	85
Figura 24 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Xe nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.	85
Figura 25 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Rn nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.	86
Figura 26 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -He nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).	86
Figura 27 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ne nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).	87
Figura 28 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ar nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.	87
Figura 29 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Kr nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).	88

Figura 30 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Xe nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).	88
Figura 31 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Rn nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.	89
Figura 32 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -He nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.	89
Figura 33 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ne nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.	90
Figura 34 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ar nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).	90
Figura 35 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -Kr nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.	91
Figura 36 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -Xe nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.	91
Figura 37 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -Rn nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.	92

Lista de tabelas

Tabela 1	– Energias de ativação para barreiras cis e barreira trans, para cada sistema X_2O_2 -Ng ($X = \text{Mu, H, D, T}$; Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) calculadas através do <i>gaussian09</i> .	60
Tabela 2	– Propriedades dos BCPs entre oxigênios dos sistemas H_2O_2 -Ng (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT). Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $O^{(1)}$ se liga a $X^{(3)}$ e $O^{(2)}$ a $X^{(4)}$.	71

Lista de abreviaturas e siglas

aug-cc	<i>augmented correlation-consistent</i>
pVTZ	<i>valence triple-zeta</i>
pVTZ-PP	<i>valence triple-zeta com pseudo potenciais</i>
BC	Barreira Cis
BCP	Ponto Crítico de Ligação (<i>Bond Critical Point</i>)
ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
BT	Barreira Trans
BSSE	Erro de Sobreposição das Funções de Base <i>Basis Set Superposition Error</i>
CP	Ponto Crítico (Critical Point)
dTST	Teoria do Estado de Transição Deformada
HF	Hartree-Fock
MP2	Møller-Plesset até segunda ordem
Ng	Gases Nobres (<i>Noble Gases</i>)
PC	Poço Cis
PT	Poço Trans
RCP	Ponto Crítico de Anel (<i>Ring Critical Point</i>)
QTAIM	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>)
TS	Estado de Transição (<i>Transition State</i>)
TST	Teoria do Estado de Transição (<i>Transition State Theory</i>)

Lista de símbolos

T	temperatura
q	função de partição
q°	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
H	Hidrogênio
D	Deutério
T	Trítio
Mu	Muônio

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Os Isótopos	23
2	METODOLOGIA	25
2.1	Teoria do Estado de Transição	25
2.2	Equação de Eyring	25
2.3	Mecânica Estatística	28
2.3.1	Correções	37
2.3.1.1	Correção de tunelamento de Wigner	37
2.3.1.2	Correção de tunelamento de Bell	38
2.3.1.3	Teoria de Estado de Transição deformada (dTST)	40
2.4	O Problema Eletrônico	40
2.4.1	A Aproximação de Born-Oppenheimer	41
2.5	A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	42
2.5.1	O Método de Hartree-Fock	43
2.5.2	A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	48
2.6	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	52
2.7	Métodos Computacionais	53
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1	Taxas de transição	55
3.2	QTAIM - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	62
4	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75
	ANEXOS	81
	ANEXO A – IMAGENS DAS LINHAS TOPOLÓGICAS DE $\rho(\mathbf{r}_c)$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ E $V(\mathbf{r}_c)$	83
A.1	Densidade de Carga	83
A.2	Laplaciano da Densidade de Carga	86
A.3	Potencial Eletrostático	89

1 Introdução

Descoberto em 1818 por Louis-Jacques Thénard, o Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), comumente conhecido como água oxigenada, é um importante componente de pesquisa devido a suas características abrasivas, oxidativas, enantioseletivas, (WERNIMONT et al., 1999; EUL; MOELLER; STEINER, 2001). Essas são de amplo interesse para diversas áreas, como a Física, Biologia, Medicina e Ecologia, bem como para a indústria (SMIRNOFF; ARNAUD, 2019; TEONG; LI; ZHANG, 2019). O uso do H_2O_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 de 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 tratamentos dermatológicos (BAILEY; RIZK, 2021; MURPHY; FRIEDMAN, 2019).

Fora da medicina, o Peróxido de Hidrogênio também pode ser utilizado como combustível de propulsão aeroespacial e como peça fundamental na produção de combustíveis através de biomassa (LUO et al., 2020; KOPACZ et al., 2022). 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 sua rotação interna, que o torna a molécula mais simples a apresentar quiralidade. A quiralidade diz respeito à 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 da molécula. Esta propriedade está presente nas mãos e dá nome à característica, a palavra "quiralidade" vem do grego *kheir* que significa *mão*. Em artigo recente (BALL; BRINDLEY, 2016), é proposto que as características quirais do peróxido de hidrogênio podem ter tido papel fundamental na formação das moléculas da vida por reações enantiosseletivas, influenciando na formação estrutural do RNA e do DNA, o que pode explicar a homoquiralidade observada na vida terrestre.

Moléculas quirais possuem a mesma fórmula química, entretanto, se organizam de formas diferentes. Um exemplo famoso do efeito da quiralidade está relacionado ao caso da talidomida. A talidomida foi lançada no mercado alemão, em 1957, pela empresa Chemie Grönenthal (ainda operante) 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 H_2O_2 em complexos com gases nobres, tais como a caracterização da superfície de energia potencial (RONCARATTI et al., 2014) e o estudo das taxas de transição entre conformações quirais (Só et al., 2019; SILVA, 2022) para sistemas $\text{X}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ ($\text{X} = \text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T}$; $\text{Ng} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Rn}$) foram realizados na 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 θ , θ_2 e θ_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; estes estão separados por duas barreiras: Barreira Cis, com energia maior, e Barreira Trans, com energia menor.

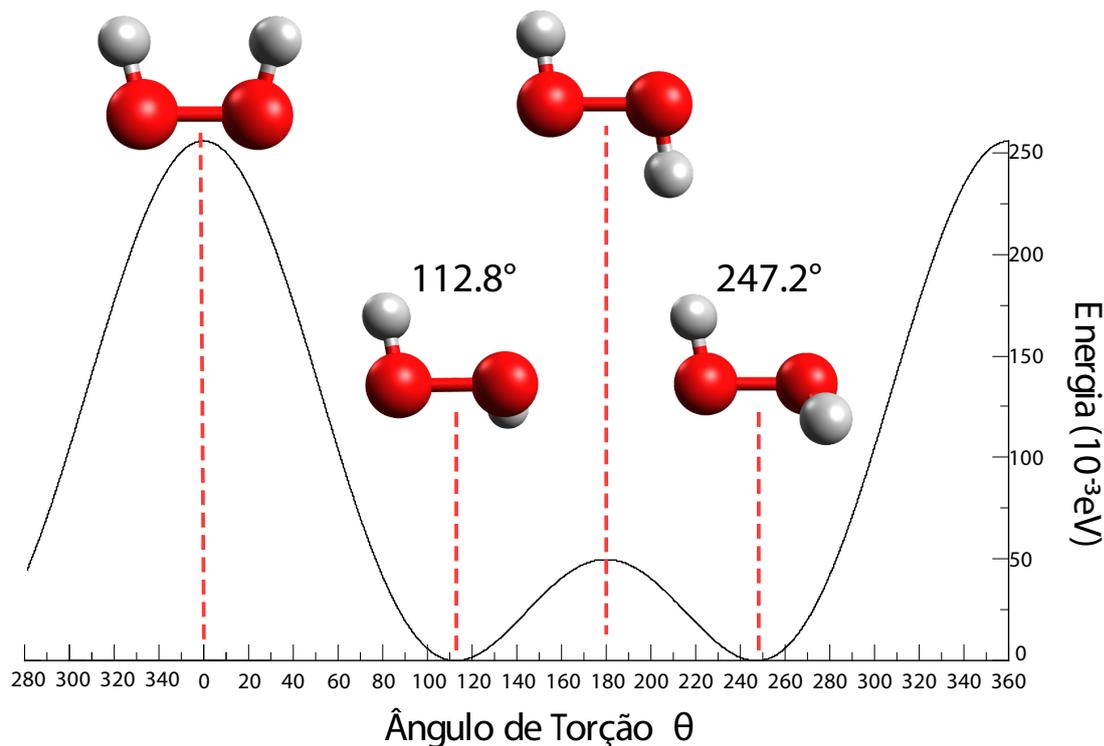


Figura 1 – Curva de energia potencial do Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2 , em função do ângulo de torção $\theta = \theta_1 - \theta_2$. Fonte: (SILVA, 2022)

O perfil de energia das transições tratadas neste trabalho se encontra na figura 1. As geometrias, com o aumento do ângulo θ são 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. Neste trabalho, serão abordadas duas reações de transição quiral. A primeira é a transição do poço trans ($\theta = 247.2^\circ$) para o poço cis ($\theta = 112.8^\circ$) via barreira cis ($\theta = 0^\circ$). A segunda é a transição do poço cis ($\theta = 112.8^\circ$) para o poço trans ($\theta = 247.2^\circ$) via barreira trans ($\theta = 180^\circ$).

O objetivo dessa dissertação é estudar a influência dos gases nobres sobre a rotação interna da molécula de peróxido de hidrogênio, responsável pela transição quiral, a fim de fornecer uma ferramenta de base para análise de transição quiral em moléculas mais complexas.

Neste trabalho, aprofunda-se os estudos sobre os complexos de A_2O_2-Ng ($A = Mu, H, D, T; Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe$ e Rn) adicionando a ZPE sobre as taxas de transição já encontradas, além da aplicação da correção de R.P. Bell de 1958 e da Teoria de Estado de Transição deformada. Também é visado fazer uma análise de QTAIM que possibilite explicações sobre o mecanismo para a variação das taxas de reação dos complexos.

1.1 Os Isótopos

O Hidrogênio (H) 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 (μ^-) 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 (μ^+). 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 essas ocorrem na ordem de nanosegundos (WALKER, 1983). Com esse tipo de associação, o múon é capaz de realizar reações químicas simples.

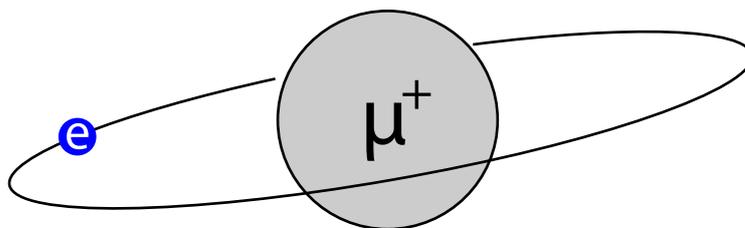


Figura 2 – Representação ilustrativa do Muônio (Mu), formado por um anti-múon (μ^+) e um elétron orbital (e).

Um dos componentes que pode ser formado por um antimúon é o Muônio, de

símbolo μ . O Muônio (μ) 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 o μ^+ tem a mesma carga do próton, pode-se considerar que o Muônio é um isótopo mais leve do Hidrogênio. O Muônio possui um núcleo nove vezes mais leve que o Hidrogênio, sendo que sua massa é de 0.1119 u. 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 este possui, essencialmente, a mesma estrutura eletrônica do hidrogênio, do deutério e do trítio. (WALKER, 1983)

Já o Deutério (D) e o Trítio (T) são isótopos mais pesados do hidrogênio. A massa do deutério é de 2.014 u, e seu núcleo é formado por um próton e um nêutron. Já o Trítio tem massa de 3.016 u, com núcleo formado por dois nêutrons e um próton. Com as massas maiores, é esperada uma menor reatividade para os complexos formados com esses isótopos.

2 Metodologia

2.1 Teoria do Estado de Transição

A Teoria do Estado de Transição (TST, do inglês *Transition State Theory*), também conhecida como Teoria do Complexo Ativado, foi desenvolvida por Eyring (EYRING, 1935) e, concomitantemente, por Polanyi e Evans (EVANS; POLANYI, 1935). A TST permite determinar a constante cinética 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 van'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. Considerando que E_a é independente da temperatura, pode-se diferenciar ambos os lados da equação. Realizando a integral e a exponenciação de ambos os lados, surge a *Equação de Arrhenius*:

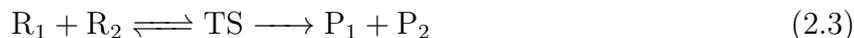
$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.2)$$

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 é necessário assumir algumas hipóteses, em especial, três hipóteses são únicas à TST (STEINFELD; FRANCISCO; HASE, 1989): 1. Sistemas moleculares que atravessaram o estado de transição formando produtos não podem voltar a ser reagentes, 2. No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser separado de outros movimentos e ser tratado de forma clássica, 3. Mesmo na ausência de equilíbrio entre moléculas reagentes e produtos, os estados de transição que se tornam produtos são distribuídos entre os estados de acordo com as leis de Maxwell-Boltzmann. Esta estrutura se trata de um ponto de equilíbrio instável (um ponto de máximo para a 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. É possível 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 frequências reais, mas um dos modos tem frequência imaginária, já que o TS se trata de um ponto de sela. De fato, a frequência é dada pela raiz quadrada da derivada segunda do potencial no ponto, escalonada pela massa reduzida:

$$\nu = \sqrt{\left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_{x=x_{TS}}} \frac{1}{\mu}, \quad (2.4)$$

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

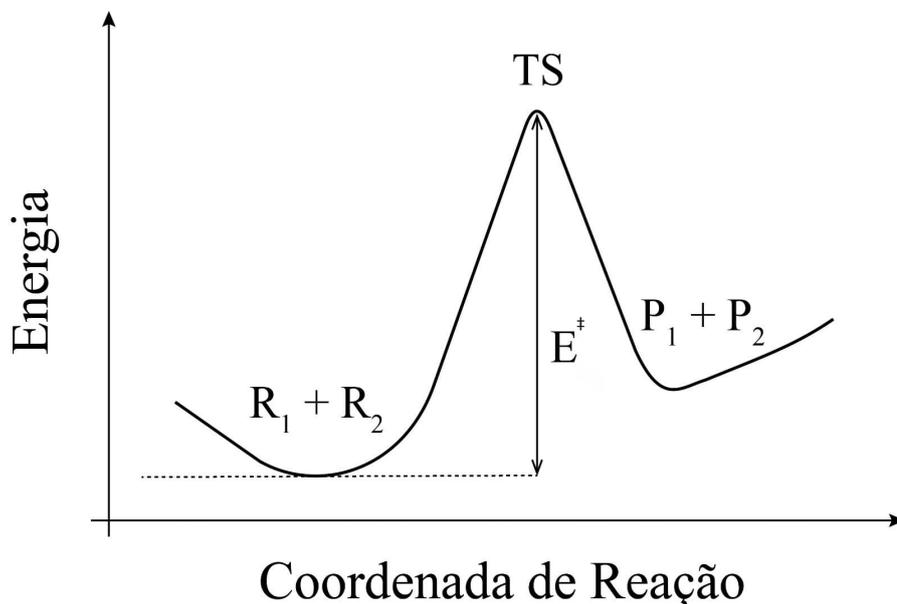


Figura 3 – Representação da estrutura do TS. A curva representa o *caminho de mínima energia* (CME). À esquerda os reagentes, que formam o TS e podem decair em produtos, à direita.

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, é possível 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, defini-se as constantes cinéticas de reação a partir da variação da concentração no tempo:

$$v_1 \equiv \frac{d[\text{R}_1]}{dt} = -\frac{d[\text{R}_2]}{dt} = k_1(T)[\text{TS}] \quad (2.5)$$

$$v_2 \equiv \frac{d[\text{TS}]}{dt} = k_2(T)[\text{R}_1][\text{R}_2] \quad (2.6)$$

$$v_3 \equiv -\frac{d[\text{P}_1]}{dt} = +\frac{d[\text{P}_2]}{dt} = k_3(T)[\text{TS}] \quad (2.7)$$

Pela Equação 2.3, há 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:

$$v_1 = v_2 \implies k_1[\text{TS}] = k_2[\text{R}_1][\text{R}_2]. \quad (2.8)$$

Dessa forma, é definida uma constante de *quase-equilíbrio*, K_{TS} , tal que:

$$K_{\text{TS}} \equiv \frac{k_2}{k_1} = \frac{[\text{TS}]}{[\text{R}_1][\text{R}_2]}. \quad (2.9)$$

Portanto,

$$[\text{TS}] = K_{\text{TS}}[\text{R}_1][\text{R}_2]. \quad (2.10)$$

Isso implica que a formação de produtos, 2.7, com relação aos reagentes se dá por:

$$\frac{d[\text{P}_2]}{dt} = k_3(T)K_{\text{TS}}[\text{R}_1][\text{R}_2]. \quad (2.11)$$

Mas quando é considerada uma reação *global*, os produtos são formados a partir dos reagentes, assim:

$$\frac{d[\text{P}_2]}{dt} = k_{\text{taxa}}(T)[\text{R}_1][\text{R}_2] \quad (2.12)$$

Combinando a 2.11 e a 2.12, emerge uma relação entre a constante cinética de reação global e as constantes para a estrutura do TS:

$$k_{\text{taxa}}(T) = k_3(T)K_{\text{TS}} \quad (2.13)$$

A Equação 2.13 mostra a constante cinética com que os produtos e reagentes se formam a partir do TS e é uma forma rudimentar da equação de Eyring. É preciso, então, determinar quem são a constante cinética k_3 e a constante de quase-equilíbrio K_{TS} . Para tal, utiliza-se da termodinâmica estatística. A partir do ensemble canônico, a equação da constante cinética pode ser escrita em termos das funções de partição.

2.3 Mecânica Estatística

Para achar a equação da constante cinética é necessário uma descrição de termodinâmica estatística para o problema. Isso dará uma forma de calcular a energia livre de Gibbs, cuja variação está diretamente ligada à forma que as reações ocorrem. Para tanto, inicia-se com o ensemble canônico, onde é tomado como verdade que o sistema tem troca de energia, mas não de matéria. Em outras palavras, a soma das concentrações dos reagentes e dos produtos é constante, mas a energia do sistema pode variar. Pela distribuição de Boltzmann, para um sistema com N partículas, a probabilidade de uma partícula estar em um estado i com energia E_i é dada por:

$$p_i = \frac{n_i}{N}, \quad (2.14)$$

em que $N = \sum_i n_i$ e n_i é o número de partículas com energia E_i . No ensemble canônico, é possível escrever essa probabilidade em termos da função de partição molecular q , ou seja:

$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_b T}}{q} ; \quad q = \sum_i e^{-E_i/k_b T}, \quad (2.15)$$

em que k_b é a constante de Boltzmann.

Para uma molécula, é razoável assumir que a energia é dividida em partes associadas aos tipos de 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):

$$E_i = E_i^{\text{tr}} + E_j^{\text{vib}} + E_k^{\text{rot}} + E_l^{\text{ele}} \quad (2.16)$$

Substituindo a Equação 2.16 na expressão da função de partição:

$$q = \sum_{i,j,k,l} e^{-(E_i^{\text{tr}} + E_j^{\text{vib}} + E_k^{\text{rot}} + E_l^{\text{ele}})/k_b T} \quad (2.17)$$

Pela expressão acima é possível perceber que a função de partição pode ser escrita em termos de suas contribuições:

$$q = q^{\text{tr}} q^{\text{vib}} q^{\text{rot}} q^{\text{ele}}. \quad (2.18)$$

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

$$q_N^{\text{tr}} = \sum_i e^{-E_i^{\text{tr}}/k_b T} \rightarrow q^{\text{tr}} = \frac{1}{N! h^N} \int_{\mathcal{V}} e^{-E_i^{\text{tr}}/k_b T} dp dq, \quad (2.19)$$

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. Considerando apenas uma partícula, $N = 1$. Para um movimento unidimensional, define-se os limites de integração, sendo l_x o limite superior espacial e ∞ o limite para o momento. Como a energia translacional é a energia cinética da partícula, pode-se escrever a energia em termos do momento, isto é, $E_i^{\text{tr}} = p^2/2m$. Assim, a integral fica:

$$q_1^{\text{tr}_x} = \frac{1}{h} \int_0^{l_x} dq \int_0^{\infty} e^{-p^2/2mk_b T} dp. \quad (2.20)$$

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

$$q_1^{\text{tr}_x} = \frac{(2\pi m k_b T)^{1/2}}{h} l_x. \quad (2.21)$$

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

$$q_1^{tr} = \frac{1}{h} \int_0^V d^3q \int_0^\infty e^{-p^2/2mk_bT} d^3p. \quad (2.22)$$

Assumindo que os momentos estão em um volume esférico no espaço de fase, toma-se então uma superfície esférica que cobre essa região (PATHRIA; BEALE, 2011). Integrando sobre a espessura dp , obtém-se:

$$q_1^{tr} = \frac{1}{h^3} V \int_0^\infty e^{-p^2/2mk_bT} \cdot 4\pi p^2 dp. \quad (2.23)$$

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

$$q^{tr} = \frac{(2\pi mk_bT)^{3/2}}{h^3} V. \quad (2.24)$$

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

$$E_c^{rot} = \frac{1}{2} I_\alpha \omega_\alpha^2. \quad (2.25)$$

O momento angular, J , em torno do eixo de rotação α é dado pelo produto entre a frequência angular e o momento de inércia, logo se pode escrever a energia em termos do momento angular:

$$E_c^{rot} = \frac{J_\alpha^2}{2I_\alpha}. \quad (2.26)$$

Considerando três eixos de rotação, com o mesmo momento de inércia I :

$$E_c^{rot} = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I}. \quad (2.27)$$

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

$$\hat{J}^2 |\psi\rangle = j(j+1)\hbar^2 |\psi\rangle \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.28)$$

Substituindo a relação acima na energia do rotor, a expressão para os níveis de energia rotacionais se torna:

$$E = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I}. \quad (2.29)$$

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

$$q^{rot} = \sum_j (2j+1) e^{-j(j+1)\beta\hbar^2/2I}, \quad (2.30)$$

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

$$q^{rot} \approx \int_0^\infty (2j+1) e^{-j(j+1)\beta\hbar^2/2I} dj. \quad (2.31)$$

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

$$q^{rot} = \frac{2I}{\beta\hbar^2} \int_0^\infty e^{-u} du. \quad (2.32)$$

No caso de uma molécula linear, com dois graus de liberdade para rotação, há de se considerar o número de rotação σ . O número de rotação está associado à quantidade de vezes que um objeto deve ser rotacionado sobre um eixo para que este retorne à configuração inicial. Assim, a função de partição para uma molécula linear é dada por:

$$q^{rot} = \frac{8\pi^2 I k_b T}{\sigma h^2}. \quad (2.33)$$

Para o caso de uma molécula não-linear, como é o caso dos A_2O_2 , com três momentos de inércia, a contribuição rotacional é (PATHRIA; BEALE, 2011):

$$q^{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A}{\beta h} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_B}{\beta h} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_C}{\beta h} \right)^{1/2}. \quad (2.34)$$

Passando para a contribuição vibracional, considera-se que a energia de um oscilador harmônico quântico é dada por (PATHRIA; BEALE, 2011):

$$E^{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu. \quad (2.35)$$

em que ν é a frequência de vibração. A função de partição vibracional é, portanto:

$$q^{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta h\nu}. \quad (2.36)$$

Para avaliar a série, basta dividi-la em duas exponenciais, uma dependente de n e outra independente. Assim:

$$q^{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}. \quad (2.37)$$

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

$$q^{vib} = \frac{\exp(-\beta h\nu/2)}{1 - \exp(-\beta h\nu)}. \quad (2.38)$$

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

$$q^{vib} = \prod_i \frac{\exp(-\beta h\nu_i/2)}{1 - \exp(-\beta h\nu_i)}, \quad (2.39)$$

em que ν_i é a frequência vibracional de cada modo.

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

$$q^{ele} = 1. \quad (2.40)$$

Com as funções de partição em mãos, é possível encontrar a equação da *constante de quase-equilíbrio*, K_{TS} . Para tal, é necessário avaliar a energia livre de Gibbs, que, por sua vez, requer conhecimento sobre a entropia do sistema. Recorrendo novamente à equação 2.14 e às propriedades do ensemble canônico, a entropia pode ser dada em função das probabilidades:

$$S = -k_b \sum_i n_i \ln p_i. \quad (2.41)$$

Mas a distribuição de probabilidades está relacionada à função de partição molecular pela 2.15. Assim:

$$S = -k_b \sum_i n_i \ln \left(\frac{e^{-\beta E_i}}{q} \right) = -k_b \left(-\beta \sum_i n_i E_i - \sum_i n_i \ln q \right). \quad (2.42)$$

Portanto:

$$S = \frac{1}{T} \sum_i n_i E_i + k_b \sum_i n_i \ln q. \quad (2.43)$$

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:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_b \ln q^N. \quad (2.44)$$

Define-se uma função de partição total para o sistema de N moléculas. Tomando moléculas como independentes e indistinguíveis, escreve-se:

$$Q = \frac{q^N}{N!}. \quad (2.45)$$

Assim:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_b \ln Q = \frac{U - U(0)}{T} + k_b (N \ln q - \ln(N!)). \quad (2.46)$$

Usando a aproximação de Stirling no último termo, surge a seguinte expressão para a entropia:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk_b \ln \left(\frac{q}{N} \right) + Nk_b. \quad (2.47)$$

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

$$H = U + PV, \quad (2.48)$$

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 negativa, $\Delta H < 0$ a reação é dita exotérmica, ou seja, há liberação de calor. No caso de $\Delta H > 0$ a reação é dita endotérmica e para $\Delta H = 0$ a reação é isotérmica.

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

$$G = H - TS. \quad (2.49)$$

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

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

$$A = U - TS. \quad (2.50)$$

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

Juntando a 2.49 e a 2.50, obtém-se a energia livre de Gibbs como:

$$G = A + PV. \quad (2.51)$$

Substituindo a entropia 2.47 em 2.50 e considerando que $A(0) = U(0)$, a variação da energia livre de Helmholtz é dada por:

$$A - A(0) = -Nk_b T \ln \left(\frac{q}{N} \right) - Nk_b T. \quad (2.52)$$

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

$$G - G(0) = -Nk_bT \ln \left(\frac{q}{N} \right) - Nk_bT + nRT. \quad (2.53)$$

Por definição $R = k_bN/n$, em que n é o número de moles do gás. Assim:

$$G - G(0) = -nRT \ln \left(\frac{q}{N} \right). \quad (2.54)$$

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

$$\Delta^\circ G = -nRT \ln K. \quad (2.55)$$

As condições padrão para dada temperatura se referem 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 2.3, é conveniente definir a energia livre de Gibbs padrão para a formação do estado de transição a partir dos produtos:

$$\Delta^\circ G = G_{\text{TS}}^\circ - G_{R_1}^\circ - G_{R_2}^\circ. \quad (2.56)$$

Substituir essa relação na 2.54 e evidenciar as funções de partição dos reagentes e da TS, dá:

$$\Delta^\circ G = G_{\text{TS}}^\circ(0) - G_{R_1}^\circ(0) - G_{R_2}^\circ(0) - nRT \ln \left(\frac{q_{\text{TS}}^\circ}{N} - \frac{q_{R_1}^\circ}{N} - \frac{q_{R_2}^\circ}{N} \right). \quad (2.57)$$

Mas como $G(0) = U(0)$, é possível interpretar que a energia de ativação do sistema, E_a , (Figura 3) é dada pela diferença $G_{\text{TS}}^\circ(0) - G_{R_1}^\circ(0) - G_{R_2}^\circ(0)$ por mole. Assim:

$$E_a = \frac{G_{\text{TS}}^\circ(0) - G_{R_1}^\circ(0) - G_{R_2}^\circ(0)}{n}. \quad (2.58)$$

Substituindo em 2.57 e evidenciando $-nRT$, tem-se:

$$\Delta^\circ G = -nRT \left[-\frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{q_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N \right) \right] \quad (2.59)$$

Quando comparadas a 2.59 e a 2.56, percebe-se que:

$$\ln K = \left[-\frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{q_{\text{TS}}^{\circ}}{q_{R_1}^{\circ} q_{R_2}^{\circ}} N \right) \right]. \quad (2.60)$$

Exponenciando ambos os lados, é obtida a equação de taxa, K_{TS} , em termos das funções de partição em condições padrão e da energia de ativação:

$$K_{\text{TS}} = \frac{q_{\text{TS}}^{\circ}}{q_{R_1}^{\circ} q_{R_2}^{\circ}} N e^{-E_a/RT}. \quad (2.61)$$

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

$$q_{\text{TS}}^{\circ} = q_{\text{TS}}^{\text{vib}} \bar{q}_{\text{TS}}^{\circ}, \quad (2.62)$$

em que $\bar{q}_{\text{TS}}^{\circ}$ é a função de partição do TS sem a parte vibracional. Para a parte vibracional, expandem-se as exponenciais e se considera que termos de ordem dois ou mais são negligenciáveis, uma vez que $\beta h \bar{\nu}_1 \ll 1$:

$$q^{\text{vib}} = \frac{1 - \beta h \bar{\nu}_1/2 + (\beta h \bar{\nu}_1/2)^2/2! + \dots}{1 - (1 - \beta h \bar{\nu}_1 + (\beta h \bar{\nu}_1)^2/2! + \dots)} \approx \frac{k_b T}{h \bar{\nu}_1}. \quad (2.63)$$

Substituindo em 2.61:

$$K_{\text{TS}} = \frac{k_b T}{h \bar{\nu}_1} \frac{\bar{q}_{\text{TS}}^{\circ}}{q_{R_1}^{\circ} q_{R_2}^{\circ}} N e^{-E_a/RT}. \quad (2.64)$$

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:

$$k_3 = \kappa(T) \bar{\nu}_1, \quad (2.65)$$

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 2.64 e lembrando da 2.13, escreve-se:

$$k_{t\alpha\alpha}(T) = \kappa(T) \frac{k_b T}{h} \frac{\bar{q}_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} N e^{-E_a/RT} \quad (2.66)$$

Para casos em que não há efeito de tunelamento $\kappa(T) = 1$ e a Equação 2.66 é chamada *Equação de Eyring Convencional*. Neste trabalho, são avaliadas as constantes cinéticas para o caso convencional e para casos com efeito de tunelamento.

É importante notar que a energia de ativação utilizada em 2.66 não leva em consideração a energia de ponto zero (ZPE). Esta é a menor energia possível para um sistema quântico. Isso se corrige com a adição da ZPE à energia de ativação de tal forma que:

$$E_a = E_a^\circ + E_{\text{ZPE}}, \quad (2.67)$$

em que E_a° é a energia sem ZPE. Dessa forma, a E_a passa a conter, também, a ZPE. Escrever a equação da constante cinética em termos das quantidades molares do problema, isto é $q_m = q/n$, dá:

$$k_{t\alpha\alpha}(T) = \kappa(T) \frac{k_b T}{h} \frac{\bar{q}_{m,\text{TS}}^\circ}{q_{m,R_1}^\circ q_{m,R_2}^\circ} N_a e^{-E_a/RT}. \quad (2.68)$$

Então, escreve-se a *equação de Arrhenius modificada*, explicitando a dependência da temperatura com um termo T^n :

$$k_{t\alpha\alpha}(T) = AT^n e^{-E_a/RT}. \quad (2.69)$$

Como a equação da constante cinética depende das funções de partição e da energia de ativação, então para que o cálculo numérico possa ser realizado são necessárias as frequências dos modos normais, as geometrias e as energias eletrônicas no reagente, no TS e nos produtos da reação em estudo. Para fazer o cálculo da energia eletrônica é necessário considerar uma aproximação fundamental em Física Atômica e Molecular: A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). A ABO consiste em uma forma de desacoplar a equação de Schrödinger molecular em uma parte eletrônica e uma parte nuclear. Na próxima seção, serão discutidas as ideias por trás da ABO e do problema eletrônico, mas antes vamos às correções de tunelamento.

2.3.1 Correções

2.3.1.1 Correção de tunelamento de Wigner

Foram feitas três correções de tunelamento neste trabalho: Wigner, (WIGNER, 1932), R.P Bell (BELL, 1959) e a Teoria de Estado de Transição Deformada. A correção

de Wigner aproxima a curva de energia por um potencial do tipo parabólico, tal que:

$$V_{Wigner}(s) = E_a + \frac{1}{2}m(2\pi\bar{\nu}_1)^2 s^2, \quad (2.70)$$

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):

$$\kappa_W(T) = 1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\bar{\nu}_1}{k_b T} \right)^2. \quad (2.71)$$

2.3.1.2 Correção de tunelamento de Bell

Outra correção utilizada neste trabalho foi a desenvolvida por R.P. Bell em 1959 (BELL, 1959). Em 1935, Bell propôs uma correção para reações envolvendo o hidrogênio. Para tal, ele sugere um parâmetro de permeabilidade da barreira de potencial, G . Recorrendo à aproximação semi-clássica de WKB, Bell escreve uma permeabilidade do tipo:

$$G' = \exp \left(-\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} \int_{x_1}^{x_2} \{V(x) - W\}^{1/2} dx \right), \quad (2.72)$$

para $E > W$, e $G = 1$ para $W > E$. Em que m é a massa da partícula, $V(X)$ é a energia potencial como função da coordenada de reação, x_1 e x_2 são pontos em que $V(x) = 0$, W é a energia da partícula e E é a energia de ativação (ponto de máximo da energia potencial). Resolvendo para um potencial parabólico com largura $2a$:

$$V(x) = E + \frac{Ex^2}{a^2}, \quad (2.73)$$

Bell obteve as seguintes expressões para a permeabilidade e para o coeficiente de transmissão:

$$G'_1 = \exp \left[-\beta \left(1 - \frac{W}{E} \right) \right], \quad (2.74)$$

$$\kappa_{B35} = \frac{1}{k_b T} \int_0^\infty G e^{-W/k_b T} dW = e^{-E/k_b T} + \frac{1}{k_b T} \int_0^E G' e^{-W/k_b T} dW. \quad (2.75)$$

Assim,

$$\kappa_{B35} = \frac{1}{\beta - \alpha} \{ \beta e^{-\alpha} - \alpha e^{-\beta} \}, \quad (2.76)$$

com

$$\alpha = \frac{E}{k_b T} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{2\pi^2 a \sqrt{2mE}}{h}. \quad (2.77)$$

Em 1959, Bell apresenta uma nova investigação do problema do tunelamento buscando por um melhor tratamento (BELL, 1959). Considerando que, mesmo que não haja solução exata da equação de Schrödinger para uma barreira de potencial parabólica, a permeabilidade da barreira deve obedecer às propriedades: (i) Ela deve se reduzir à solução WKB, 2.74, para $W \ll E$, e deve tender à unidade quando $W \rightarrow \infty$. (ii) Uma solução exata para o caso particular $W = E$ dá $G(W) = 1/2$. Bell propõe este valor baseado em cálculos teóricos feitos por ele (BELL, 1937) e por Eckart (ECKART, 1930) com uma aproximação das massas e energias das barreiras. Esses cálculos também sugerem uma forma simétrica de $G(W)$, tal que $G(E - W) + G(E + W) = 1$. A forma de $G(W)$ que respeita essas condições é dada por:

$$G(W) = \frac{1}{1 + e^{\beta y}}, \quad \text{com } y = 1 - W/E \quad (2.78)$$

Substituindo $E/k_b T$ por α na 2.75 e realizando a mudança de variáveis sugerida em 2.78:

$$\kappa_B = \int_{-\infty}^1 \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1 + e^{\beta y}} dy \quad (2.79)$$

Em problemas de química cinética, $e^{-\alpha}$ e $e^{-\beta}$ são muito pequenos, de tal forma que, $e^{\alpha-\beta}$, geralmente, é muito maior que um ou muito menor que um. Há três casos para a solução de Q : (i) $\alpha > \beta$, cuja solução dá

$$\kappa_B = \frac{\alpha e^{\alpha-\beta}}{\alpha - \beta} [1 + \mathbf{O}(e^{-\beta})]. \quad (2.80)$$

(ii) $\alpha \simeq \beta$. Aqui faz-se a substituição $x = e^{\alpha y}$ na 2.79, assim

$$\kappa_B = \int_0^{e^\alpha} \frac{dx}{1 + x^{\beta/\alpha}}. \quad (2.81)$$

Dessa forma,

$$\kappa_B = \begin{cases} \ln(1 + e^\beta) = \beta(1 + O(e^{-\beta})) , & \text{para } \alpha = \beta. \\ \beta(1 + \frac{1}{2}(\alpha - \beta) - \frac{1}{6}\beta(\alpha - \beta)^2 + \dots) + O(e^{-\beta}) , & \text{para } \alpha \approx \beta. \end{cases} \quad (2.82)$$

(iii) $\alpha < \beta$, o caso mais presente em processos químicos. A correção pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned} \kappa_B &= \int_0^\infty \frac{dx}{1+x^{\beta/\alpha}} \int_{e^\alpha}^\infty \frac{dx}{1+x^{\beta/\alpha}} \\ &= \frac{\pi\alpha/\beta}{\text{sen}(\pi\alpha/\beta)} - \frac{\alpha e^{\alpha-\beta}}{\alpha-\beta} \left\{ 1 - \frac{\beta-\alpha}{2\beta-\alpha} e^{-\beta} + \frac{\beta-\alpha}{3\beta-\alpha} e^{-2\beta} - \dots \right\} \end{aligned} \quad (2.83)$$

Se $\exp(\alpha - \beta) \gg 1$, o segundo termo pode ser negligenciado. Da 2.77 sabe-se que $2\pi\alpha/\beta = h\nu/k_bT$, assim, é conveniente escrever κ em primeira ordem como:

$$\kappa_{B_1} = \frac{1}{2}u / \text{sen} \left(\frac{1}{2}u \right), \quad (2.84)$$

com $u = 2\pi\alpha/\beta = h\nu/k_bT$; $u < 2\pi$.

2.3.1.3 Teoria de Estado de Transição deformada (dTST)

Por fim, foi utilizada a d -TST, para o cálculo das constantes de transição. As correções devido ao tunelamento descritas nas subsecções anteriores têm como característica em comum o produto da TST convencional com um coeficiente de transmissão. Já a d -TST (CARVALHO-SILVA et al., 2017; CARVALHO-SILVA; COUTINHO; AQUILANTI, 2020; CARVALHO-SILVA et al., 2023), baseia-se na reescrita da constante apresentada pela TST por meio de uma substituição da exponencial em 2.66 (com $\kappa = 1$) pela exponencial deformada. Pelo limite de Euler:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \left(1 - d \frac{E}{k_bT} \right)^{\frac{1}{d}} = e^{-E/k_bT}. \quad (2.85)$$

Assim,

$$k_d(T) = \frac{k_bT}{h} \frac{\bar{q}_{\text{TS}}^\circ}{q_{R_1}^\circ q_{R_2}^\circ} \left(1 - d \frac{E}{k_bT} \right)^{\frac{1}{d}}. \quad (2.86)$$

O parâmetro de deformação d é inversamente proporcional ao quadrado da energia de ativação (altura da barreira) e diretamente proporcional ao quadrado da frequência imaginária característica do TS (SILVA et al., 2013)

$$d = -\frac{1}{3} \left(\frac{h\bar{\nu}}{2E} \right)^2 \quad (2.87)$$

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 $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M\}$, a seguinte equação de Schrödinger pode ser escrita, em regime não-relativístico:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.88)$$

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 de interação eletrônica entre os componentes do sistema, isto é:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.89)$$

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 esse operador é representado no espaço das configurações, obtém-se o seguinte Hamiltoniano em unidades atômicas (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.90)$$

2.4.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Devido ao acoplamento entre elétrons e núcleos, a equação de Schrödinger 2.88, com o hamiltoniano dado pela Equação 2.90, não pode ser resolvida analiticamente e nem numericamente (dependendo do tamanho do complexo). Para contornar esta dificuldade, a autofunção é expressa em termos de uma expansão adiabática (SZABO; OSTLUND, 1996), ou seja, a autofunção é dada pelo 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:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_n(\mathbf{R}). \quad (2.91)$$

Substituindo 2.90 e 2.91 em 2.88 tem-se:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_n(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_n(\mathbf{R}) + \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_n(\mathbf{R})}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_n(\mathbf{R})Z_A}{r_{iA}} + \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_n(\mathbf{R})Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (2.92)$$

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, pode-se considerar que os M núcleos são fixos e que a força de repulsão internuclear é constante. Em termos matemáticos, isso significa que:

$$\nabla_A^2 \phi_e \approx 0 \quad \text{e} \quad \nabla_A \phi_e \approx 0. \quad (2.93)$$

Fazendo a separação de variáveis (vide (SILVA, 2022)) para uma passagem mais detalhada), separa-se a hamiltoniana em duas equações. Uma referente à parte nuclear e outra à parte eletrônica do sistema molecular. Para a parte eletrônica:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_e = \varepsilon_{ele}(\mathbf{R}) \phi_e. \quad (2.94)$$

Já a parte nuclear é dada por:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon_{ele}(\mathbf{R}) \right) \phi_n = E \phi_n. \quad (2.95)$$

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

$$V(\mathbf{R}) = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon_{ele}(\mathbf{R}) \quad (2.96)$$

Obtendo a *equação de Schrödinger nuclear*:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + V(\mathbf{R}) \right) \phi_n = E \phi_n \quad (2.97)$$

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 neste 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 feita 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:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)], \quad (2.98)$$

em que as ψ_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:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \Phi | \Phi \rangle = 1. \quad (2.99)$$

Entretanto, essa solução se refere apenas aos orbitais espaciais. Para descrever o elétron de forma completa, é preciso 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:

$$\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i)\alpha(\omega_j) = \delta_{ij} \quad (2.100)$$

$$\int d\omega_i \beta^*(\omega_i)\beta(\omega_j) = \delta_{ij} \quad (2.101)$$

e ainda

$$\int d\omega_i \beta^*(\omega_i)\alpha(\omega_i) = \int d\omega_i \alpha^*(\omega_i)\beta(\omega_i) = 0. \quad (2.102)$$

Defini-se, então, o spin orbital, dado pelo produto entre um orbital espacial e uma função de spin *up* ou *down*:

$$\chi(\mathbf{x}_i) = \psi(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega_i) \quad (2.103)$$

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, em termos dos spins orbitais:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N) \\ &+ \cdots + \chi_1(\mathbf{x}_N) \cdots \chi_2(\mathbf{x}_a) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_1)]. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Pela sua forma, percebe-se que a Φ tem o formato de um determinante de matriz $N \times N$, assim:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.105)$$

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:

$$|\chi_i\chi_j \cdots \chi_k\rangle = (N!)^{-1/2} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)\}, \quad (2.106)$$

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

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

$$E_0 = \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle \leq \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle = E \quad (2.107)$$

em que Φ 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:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.108)$$

Portanto, o objetivo do método HF é encontrar um determinante de Slater que minimize a energia para um dado sistema. Para isso, a hamiltoniana eletrônica é separada 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 termos 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). Assim:

$$\langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{O}_1 | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{O}_2 | \tilde{\Phi} \rangle. \quad (2.109)$$

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

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.110)$$

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 2.106 e chamando o determinante de Slater de $|K\rangle$, escreve-se:

$$\langle K | \mathcal{O}_1 | K \rangle = \sum_{m=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \chi_m^*(1) h(1) \chi_m(1) = \sum_{m=1}^N \langle m | h(1) | m \rangle, \quad (2.111)$$

Sendo que 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:

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_m^*(1) \chi_n^*(2) r_{12}^{-1} [\chi_m(1) \chi_n(2) - \chi_m(2) \chi_n(1)], \quad (2.112)$$

ou simplesmente:

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N [\langle mn | mn \rangle - \langle mn | nm \rangle] = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn || mn \rangle, \quad (2.113)$$

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 2.111 e 2.113 em 2.109, a energia passa a ser dada por:

$$E = \sum_{m=1}^N \langle m | h(1) | m \rangle + \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N [\langle mn | mn \rangle - \langle mn | nm \rangle] \quad (2.114)$$

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

$$\mathcal{J}_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \quad (2.115)$$

tal que:

$$\langle \chi_a(1) | \mathcal{J}_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(1) \chi_b(2) = \mathcal{J}_{ab}. \quad (2.116)$$

Já o operador de Troca pode ser definido como:

$$\mathcal{K}_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \mathcal{P}_{12} \chi_b(2), \quad (2.117)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \chi_a(1) | \mathcal{K}_b(1) | \chi_a(1) \rangle &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \mathcal{P}_{12} \{ \chi_a(1) \chi_b(2) \} \\ &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \chi_b(1) \\ &= \mathcal{K}_{ab}. \end{aligned} \quad (2.118)$$

Enfim, simplificando $\langle a | h | a \rangle$ como h_{aa} , a energia é dada por:

$$E = \sum_a^N h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}]. \quad (2.119)$$

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

$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.120)$$

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

$$\begin{aligned} E[\tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi}] &= \langle \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} \rangle \\ &= \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle + \{ \langle \delta\tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \delta\tilde{\Phi} \rangle \} + \dots \\ &= E[\tilde{\Phi}] + \delta E + \dots \end{aligned} \quad (2.121)$$

É necessário achar o $\tilde{\Phi}$ para o qual $\delta E = 0$. Ao fazer essa consideração e os desenvolvimentos necessários, encontra-se 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:

$$\left[h(1) + \sum_b^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a. \quad (2.122)$$

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

$$f(1) = \left[h(1) + \sum_b^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b) \right] = h(1) + v^{HF}(1). \quad (2.123)$$

O operador v^{HF} é chamado potencial de Hartree-Fock. Reescrevendo a equação de HF com esse operador:

$$f |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle. \quad (2.124)$$

O autovalor ε_a pode ser interpretado como a energia do elétron que ocupa o spin orbital a . Por esse motivo ε_a é chamado de energia orbital. Multiplicando 2.124 por $\langle \chi_a |$ e somando sobre todos os a spin orbitais, obtém-se:

$$\sum_a^N \varepsilon_a = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \sum_a^N \sum_b^N \langle ab | ab \rangle. \quad (2.125)$$

Pela 2.114, 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 as 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:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.126)$$

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:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i f(i) = \sum_i h(i) + \sum_i v^{HF}(i) \quad (2.127)$$

Assim, é possível somar a essa Hamiltoniana uma perturbação (\mathcal{V}), tal que:

$$\hat{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}, \quad (2.128)$$

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

$$\hat{H} = \sum_i h(i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.129)$$

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

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i). \quad (2.130)$$

Com as definições de \hat{H} e \mathcal{V} obtém-se a seguinte equação de autofunção e autovalor:

$$\hat{H} |\phi_i\rangle = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle. \quad (2.131)$$

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

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \text{ ou } \mathcal{H}_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle, \quad (2.132)$$

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

$$\hat{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{V}. \quad (2.133)$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ |\phi_i\rangle &= |i\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.134)$$

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

$$\begin{aligned} \langle i | \phi_i \rangle &= \langle i | (|i\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= \langle i | i \rangle + \lambda \langle i | \Psi^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle i | \Psi^{(2)} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.135)$$

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, tomando a 2.131 e substituindo as expansões:

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{V}) |\phi_i\rangle &= (\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{V})(|i\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \dots) = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \\ &= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(|i\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (2.136)$$

Organiza-se, então, os termos pela ordem de λ e se divide pela mesma, tirando a dependência do parâmetro. Dessa for:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_0 |i\rangle &= E_i^{(0)} |i\rangle \\
 \mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \mathcal{V} |i\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |i\rangle \\
 \mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \mathcal{V} |\Psi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |i\rangle \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{2.137}$$

Multiplicando as equações por $\langle i|$ e lembrando da 2.132 pode-se encontrar as relações entre as energias expandidas:

$$\begin{aligned}
 E_i^{(0)} &= \langle i | \mathcal{H}_0 | i \rangle \\
 E_i^{(1)} &= \langle i | \mathcal{V} | i \rangle \\
 E_i^{(2)} &= \langle i | \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{2.138}$$

É preciso, então, descobrir a relação entre as funções de ordem zero ($|n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle$) e as funções de ordem um. Para tal, a segunda equação de 2.138 é reescrita isolando os termos, tal que:

$$(E_i^{(0)} - \mathcal{H}_0) |\Psi_i^{(1)}\rangle = (\mathcal{V} - \langle i | \mathcal{V} | i \rangle) |i\rangle \tag{2.139}$$

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

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_m c_n^{(1)} |n\rangle \tag{2.140}$$

Multiplicando a Eq. 2.140 por $\langle m|$, obtém-se:

$$\langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_n c_n^{(1)} \langle m | n \rangle = \sum_n c_n^{(1)} \delta_{mn} = c_m^{(1)} \tag{2.141}$$

Lembrando que $\langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle = 0$, logo $c_i^{(1)} = 0$. Portanto, substitui-se $c_n^{(1)}$ em 2.140, sem considerar o termo em que $n = i$, uma vez que este não contribui para a expansão da base. Este procedimento dá:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (2.142)$$

A partir dessa relação e da 2.139, multiplicando a 2.139 por $\langle n |$ chega-se na seguinte expressão:

$$\langle n | (E_i^{(0)} - \mathcal{H}_0) \sum_{n' \neq i} |n'\rangle \langle n' | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle n | \mathcal{V} | i \rangle - \langle n | E_i^{(0)} | i \rangle. \quad (2.143)$$

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

$$E_i^{(0)} \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle n | \mathcal{V} | i \rangle. \quad (2.144)$$

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

$$\langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \frac{\langle n | \mathcal{V} | i \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})}, \quad (2.145)$$

pode-se estabelecer a correção de energia de segunda ordem. Para isso, basta usar a terceira equação de 2.139 e utilizar a relação de fechamento:

$$E_i^{(2)} = \langle i | \sum_n \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (2.146)$$

Com isto:

$$E_i^{(2)} = \sum_n \frac{\langle i | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \mathcal{V} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (2.147)$$

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:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_a^N h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}] \quad (2.148)$$

Neste trabalho, utiliza-se 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 procurar 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. O segundo é o alto custo computacional do método, que se torna mais pesado com o aumento da ordem de correção.

2.6 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

No início dos anos 1960, Richard F. W. Bader publica um artigo sobre a densidade eletrônica da molécula de amônia (BADER; JONES, 1963). Bader inicia seu artigo de 1963 dizendo que a distribuição eletrônica de uma molécula ainda não havia recebido a devida atenção. Nos seus trabalhos posteriores, Bader passa então a discutir as propriedades da densidade eletrônica e, em 1991, publica o livro *Atoms in Molecules A Quantum Theory*, compilando suas mais importantes descobertas sobre a densidade de carga. A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM, do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) estabelece relações, com base na mecânica quântica, entre propriedades físicas e químicas de uma molécula. Essas relações são obtidas a partir da análise da densidade eletrônica molecular, ρ .

A QTAIM explora a densidade eletrônica com o propósito de entender a natureza das ligações químicas através de uma análise topológica (KUMAR; RAGHAVENDRA; SUBRAMANIAN, 2016). A densidade eletrônica de um sistema molecular pode ser dada por:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X}) = N \int d\boldsymbol{\tau}' \psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{X}). \quad (2.149)$$

Em que, N é o número de elétrons, \mathbf{x} são coordenadas eletrônicas, \mathbf{X} as coordenadas nucleares e $\boldsymbol{\tau}'$ compreende as coordenadas cartesianas e de spin dos elétrons do sistema analisado.

A densidade de carga é uma quantidade física valorada em cada ponto do espaço tridimensional, um campo escalar. As características topológicas de um campo como $\rho(\mathbf{r})$ podem ser obtidas pela observação dos pontos críticos. Os Pontos Críticos (CP - *Critical Points*) são aqueles em que

$$\nabla\rho(r_c) = \hat{i} \frac{\partial\rho}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial\rho}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial\rho}{\partial z} = \vec{0}, \quad (2.150)$$

Esses pontos no espaço estão associados a máximos, mínimos ou selas da densidade eletrônica. Para determinar o tipo de ponto crítico, basta tomar as segundas derivadas. A Hessiana de ρ contém derivadas parciais de segunda ordem em relação a todos os eixos,

$$A(\rho(\mathbf{r})) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial z} \end{pmatrix}_{(r=r_c)}, \quad (2.151)$$

correspondendo às curvaturas locais no ponto (BADER, 1990). O traço da Hessiana é um invariante por rotações, assim, fazendo uma transformação unitária, é possível diagonalizá-

la. A matriz diagonalizada tem seus autovalores (λ_i) correspondentes aos termos do laplaciano de $\rho(r)$:

$$\nabla^2 \rho(r_c) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3. \quad (2.152)$$

Portanto, o laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ também é invariante por escolha de coordenadas. Os autovalores da hessiana são reais, mas podem ser nulos. Pontos críticos são categorizados pelo número de autovalores não nulos da hessiana (ω) e pela soma algébrica dos sinais dos autovalores (σ). Os pontos críticos relacionados à distribuição de cargas costumam ser de ranque 3 ($\omega = 3$), assim, há quatro possibilidades para a soma dos sinais de λ_i ($\sigma = -3, -1, +1, +3$). Dessa forma, há também quatro tipos de CP de ranque três:

- (3, -3), todas as curvaturas são negativas e ρ é um máximo local.
- (3, -1), duas curvaturas são negativas, ρ é um máximo local nesses eixos. Uma curvatura é positiva, no qual ρ é mínimo local.
- (3, +1), duas curvaturas são positivas, ρ é um mínimo local nesses eixos. Uma curvatura é negativa, no qual ρ é máximo local.
- (3, +3), todas as curvaturas são positivas e ρ é um mínimo local.

Os pontos de máximo local de ρ são aqueles onde os elétrons se aproximam dos núcleos (BADER, 1990). Nesses pontos, o potencial coulombiano tende a menos infinito e o gradiente da função de onda e de ρ são descontínuos. Apesar de não serem pontos críticos verdadeiros, tais pontos se comportam como pontos críticos do tipo (3, -3). Pontos do tipo (3, -1) aparecem entre posições nucleares e podem ser usados para caracterizar os tipos de ligação química; são chamados Pontos Críticos de Ligação (BCP - *Bond Critical Points*). Pontos Críticos de Anel (RCP - *Ring Critical Points*) são do tipo (3, +1), e se formam entre caminhos de ligação que fecham um caminho. Inúmeras características de um sistema molecular podem ser descritas e previstas a partir da análise desses pontos críticos como mostrado e discutido em (POPELIER, 2014; MATTA, 2013; BORISOV et al., 2024; OLIVEIRA et al., 2024; MALLOUM; CONRADIE, 2022; FATAHIYAN; MANESH; MASNABADI, 2022)

2.7 Métodos Computacionais

Como discutido na introdução, neste trabalho foi realizada a análise da densidade eletrônica com base na QTAIM em sistemas X_2O_2 -Ng ($X = \text{Cu, H, D, T; Ng} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn}$), com o objetivo de relacionar esses dados com dados referentes às constantes cinéticas de transição entre conformações quirais desses sistemas. O primeiro

passo é a análise das constantes cinéticas de reação. As constantes foram calculadas para todos os isótopos de hidrogênio em complexos com gases nobres.

O cálculo das constantes de transição necessita de informações sobre as geometrias, frequências dos modos normais e energias eletrônicas em cada uma das configurações de barreiras e poços. Esses cálculos foram realizados em trabalhos passados e os resultados estão detalhados em (SILVA et al., 2023). Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MØLLER; PLESSET, 1934) com bases de Dunning (DUNNING, 1989; WOON; DUNNING, 1993; WOON; DUNNING, 1994; WILSON et al., 1999); o nível de cálculo realizado foi MP2(Full) com bases aug-cc-PVTZ para gases nobres mais leves (He, Ne, Ar, Kr) e aug-cc-PVTZ-PP para gases nobres mais pesados (Xe, Rn), todos com correção de BSSE (*Basis Set Superposition Error*) e ZPE (*Zero-Point Energy*). Como mostrado em (RONCARATTI et al., 2014) e (Só et al., 2019), as bases de Dunning fornecem dados confiáveis por um preço computacional razoável.

Para a geração das constantes, foi utilizado o pacote computacional **Transitivity** (MACHADO et al., 2019), a partir do qual foram calculadas as constantes cinéticas de transição convencionais (sem tunelamento) e com correção de Wigner, Bell 58 e dTST.

O mesmo nível de cálculo e bases foram usados para a geração das funções de onda para a análise da QTAIM. Os cálculos referentes às funções de onda, frequências vibracionais, geometrias otimizadas e energias eletrônicas foram realizados usando o pacote computacional **Gaussian 16** (FRISCH et al., 2016).

Com a função de onda do sistema molecular, é possível determinar as características topológicas da distribuição de densidade eletrônica dele. Para a análise de QTAIM foram utilizados os programas *Multiwfn* (LU, 2024; LU; CHEN, 2012), *Visual Molecular Dynamics - VMD* (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) e AIMALL (KEITH, 2019).

3 Resultados e Discussão

3.1 Taxas de transição

As taxas de transição foram calculadas para todos os sistemas X_2O_2 -Ng ($X = \text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T}; \text{Ng} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Rn}$) usando o pacote computacional disponível na (MACHADO et al., 2019). Os dados estão dispostos de forma a realçar a influência dos gases nobres sobre as taxas.

A Figura 4 mostra o logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral convencional (sem correções de tunelamento) e com as correções de tunelamento de Wigner, Bell e pela Teoria de Estado de Transição Deformada para a temperatura variando entre 4000 K e 100 K. As taxas calculadas para o muônio apresentam peculiaridades devido à sua pequena massa. Sendo nove vezes mais leve que o hidrogênio, seu comprimento de onda é pequeno e as frequências associadas às estruturas de transição são altas, sendo $\bar{\nu} = -1720,298 \text{ cm}^{-1}$ para a barreira cis e $\bar{\nu} = -895,184 \text{ cm}^{-1}$ para a barreira trans no sistema Mu_2O_2 -He. As reações passando pela barreira cis, isto é, a transição da conformação trans para a conformação cis, apresentam comportamento de acordo com a equação de Arrhenius tanto para a taxa convencional como para a taxa com correção de Wigner. Para a correção de Bell59, não houve convergência para nenhum sistema com temperaturas abaixo de 400 K para barreira cis e abaixo de 200 K para barreira trans. A temperatura de *crossover* é dada por

$$T_c = \frac{h\bar{\nu}}{2\pi k_b}$$

(HANGGI et al., 1985) e, para o caso do sistema Mu_2O_2 -He, essas temperaturas foram de 393,92 K para a barreira cis e 204,98 K, para a barreira trans. Para o sistema Mu_2O_2 -Rn, essas temperaturas foram de 378,30 K e 195,44 K, respectivamente, sendo o sistema de menores frequências envolvendo o Muônio, justificando as não-convergências apresentadas. Ainda nas reações da barreira cis, a dTST apresenta curvatura positiva suave, mantendo as taxas acima das taxas convencionais.

As reações que passam pela barreira trans só convergiram para as taxas Convencional e com correção de Wigner. As curvas obtidas para a taxa Convencional tendem a constantes com a diminuição da temperatura. A 100 K o logaritmo neperiano dessas taxas varia entre $28,69 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o Mu_2O_2 -Ne e $29,54 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o Mu_2O_2 -Rn.

Com a correção de Wigner, as constantes cinéticas tendem a aumentar com a diminuição da temperatura, para T abaixo de 400 K (temperatura crítica), apresentando comportamento *sub*-Arrhenius, isto é, passa a ser mais reativo para temperaturas menores,

fenômeno que é também discutido em (CARVALHO-SILVA et al., 2023).

Complexos $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

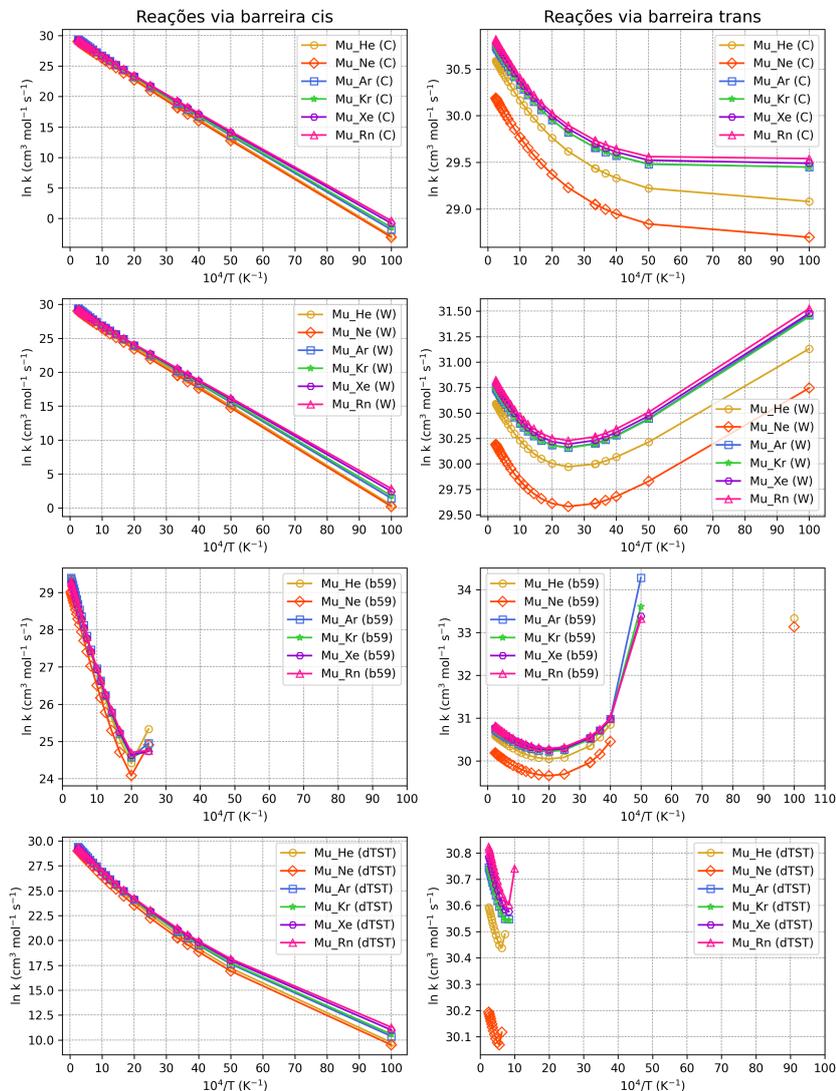


Figura 4 – Logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral para os sistemas $\text{Mu}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ em função da temperatura recíproca (K^{-1}) escalonada por 10^4 . A temperatura variou entre 4000 K ($10^4/T=2.5$) e 100 K ($10^4/T=100.0$); (C) descreve a taxa convencional (sem correções de tunelamento), (W) simboliza a taxa com correção de tunelamento de Wigner, (b59) indica a taxa com a correção de tunelamento de Bell e (dTST) representa a taxa obtida pela Teoria de Estado de Transição Deformada.

Na Figura 5 para os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, é possível notar que não houve disparidades significativas entre os métodos de cálculo para altas temperaturas, apresentando constantes cinéticas similares para o regime de tunelamento intenso com correção de Wigner e dTST. A temperatura de *crossover* é de 136,64 K e, por isso, não há convergência para os pontos com temperatura abaixo de 200 K nas reações passando pela barreira trans com correção de Bell59.

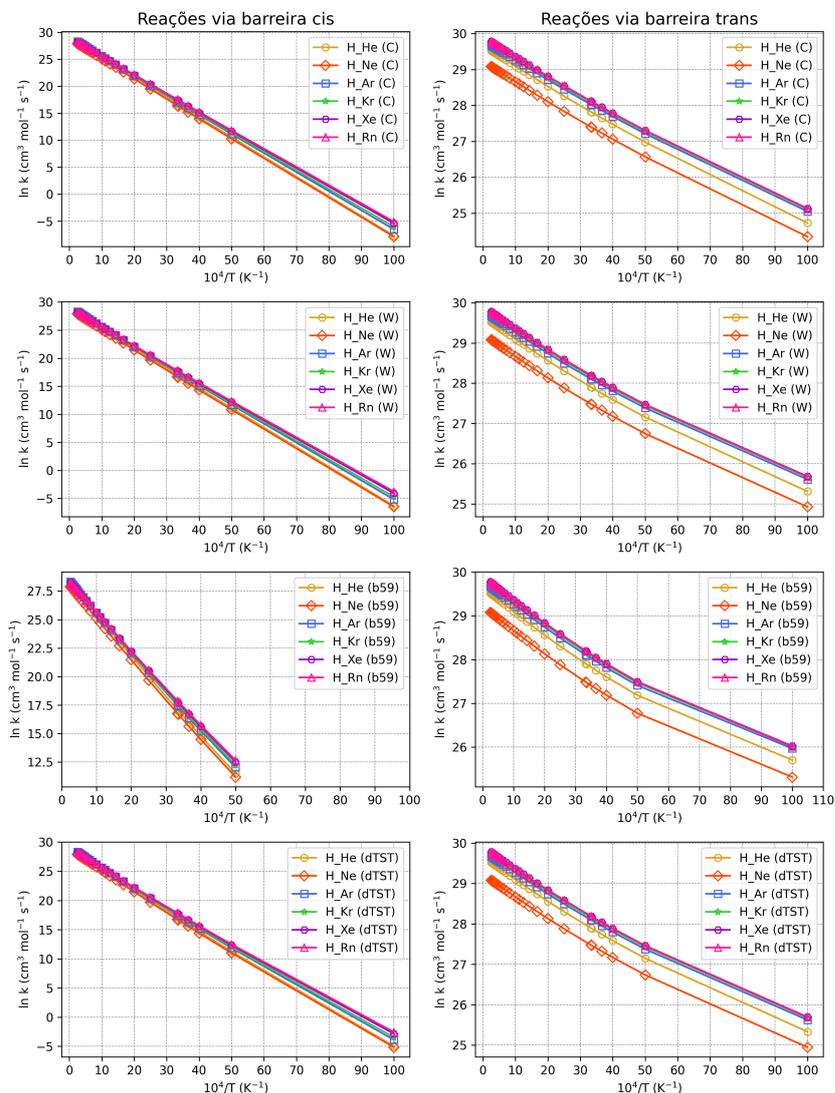
Complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

Figura 5 – Logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral para os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ em função da temperatura recíproca (K^{-1}) escalonada por 10^4 . A temperatura variou entre 4000 K ($10^4/T=2.5$) e 100 K ($10^4/T=100.0$); (C) descreve a taxa convencional (sem correções de tunelamento), (W) simboliza a taxa com correção de tunelamento de Wigner, (b58) indica a taxa com a correção de tunelamento de Bell e (dTST) representa a taxa obtida pela Teoria de Estado de Transição Deformada.

Na Figura 6 para os sistemas $\text{D}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, há um comportamento similar ao dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, porém transladados; as constantes cinéticas são menores devido ao efeito isotópico. A mesma coisa foi observada para o trítio. Uma comparação entre as constantes cinéticas com enfoque nos isótopos está disponível em (SILVA et al., 2023). As temperaturas de *crossover* para os sistemas $\text{D}_2\text{O}_2\text{-He}$ e $\text{D}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ na configuração de barreira cis são de 101,31 K e 101,10 K, não convergindo no último ponto. Os outros sistemas com deutério apresentam temperatura crítica menor por terem frequências menores

nas estruturas de transição.

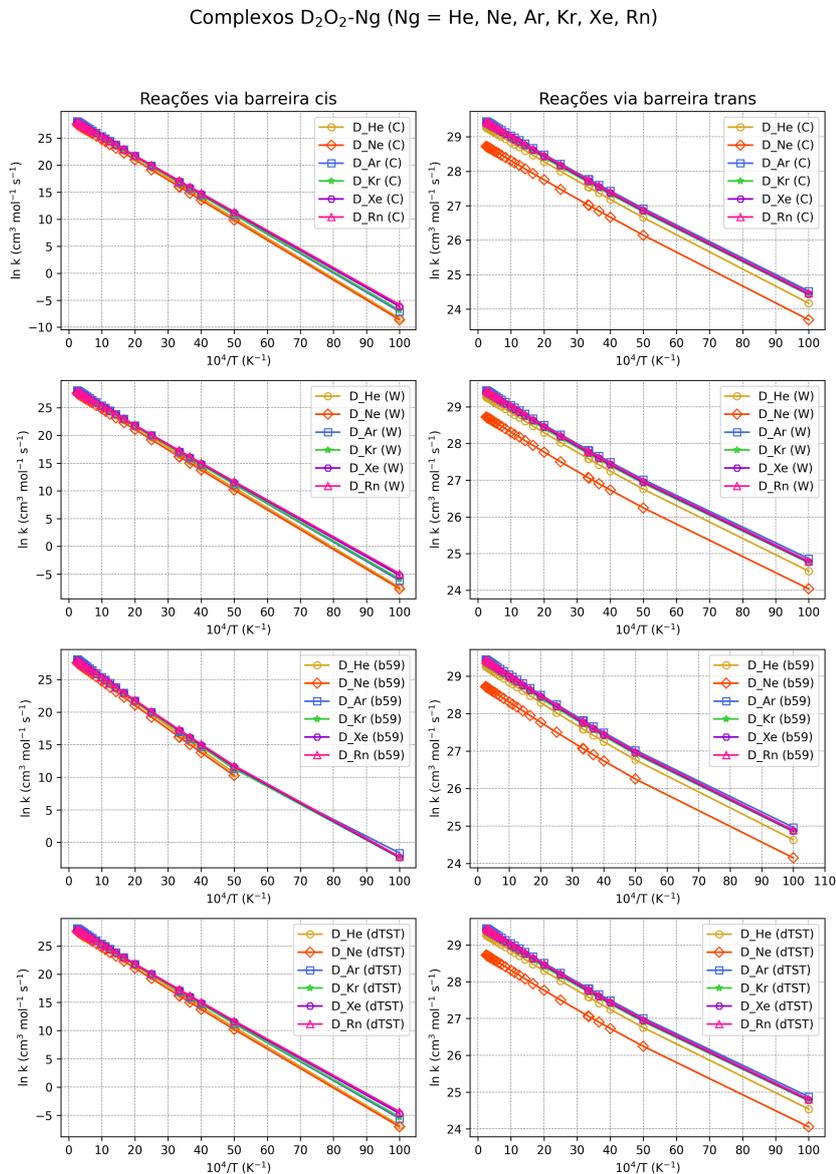


Figura 6 – Logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral para os sistemas D_2O_2 -Ng em função da temperatura recíproca (K^{-1}) escalonada por 10^4 . A temperatura variou entre 4000 K ($10^4/T=2.5$) e 100 K ($10^4/T=100.0$); (C) descreve a taxa convencional (sem correções de tunelamento), (W) simboliza a taxa com correção de tunelamento de Wigner, (b59) indica a taxa com a correção de tunelamento de Bell e (dTST) representa a taxa obtida pela Teoria de Estado de Transição Deformada.

Como as barreiras trans são menores que as barreiras cis, as frequências $\bar{\nu}$ associadas a elas têm módulo menor, portanto, temperaturas críticas mais baixas, possibilitando a convergência para o tunelamento de Bell em todos os sistemas com hidrogênio, deutério e trítio sob os parâmetros utilizados. A Figura 7, para os sistemas T_2O_2 -Ng, evidencia que as interações com gases nobres para a temperatura de 4000 K ($10^4/T = 2.5 K^{-1}$)

não alteram significativamente a energia de ativação da Barreira Cis; assim, as constantes cinéticas convergem nessa região.

Complexos T_2O_2 -Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

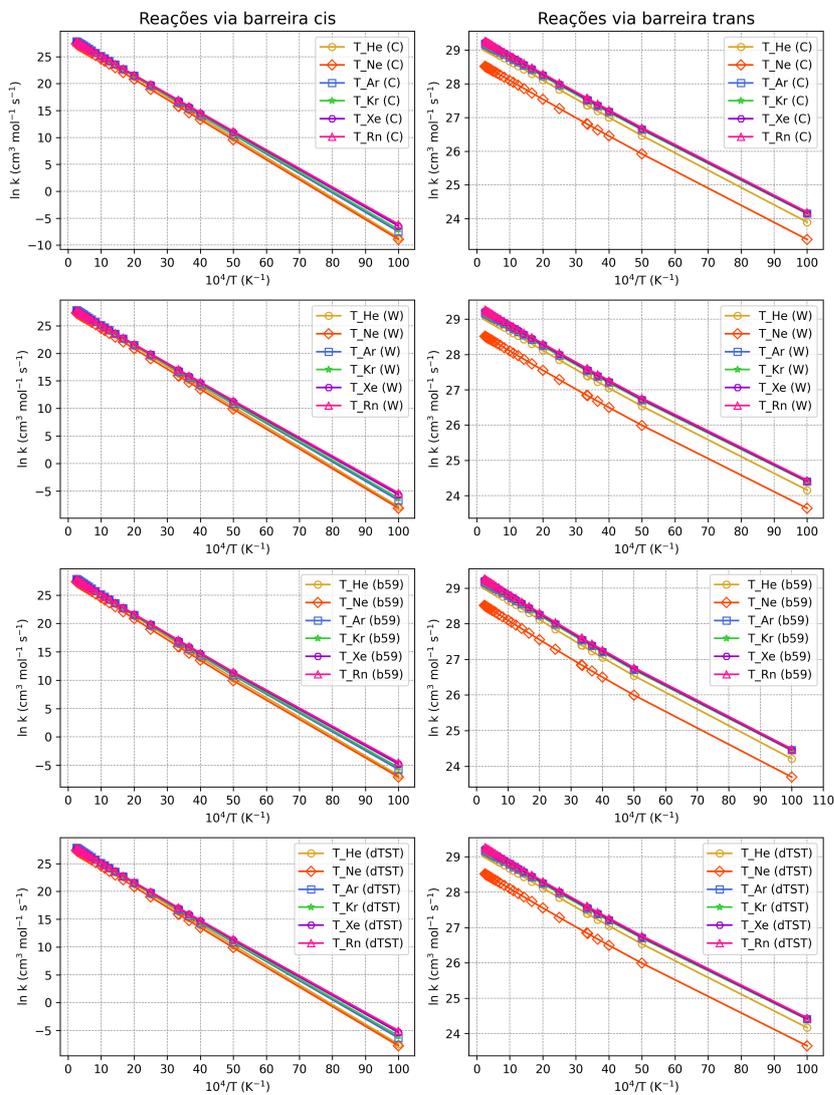


Figura 7 – Logaritmo das constantes cinéticas de transição quiral para os sistemas T_2O_2 -Ng em função da temperatura recíproca (K^{-1}) escalonada por 10^4 . A temperatura variou entre 4000 K ($10^4/T=2.5$) e 100 K ($10^4/T=100.0$) e (C) descreve a taxa convencional (sem correções de tunelamento), (W) simboliza a taxa com correção de tunelamento de Wigner, (b59) indica a taxa com a correção de tunelamento de Bell e (dTST) representa a taxa obtida pela Teoria de Estado de Transição Deformada.

Para a barreira trans, as interações com gases nobres são suficientes para gerar diferenças na taxa para as temperaturas mais altas, devido às alterações na energia de ativação. Para todos os sistemas cujas taxas convergiram, os sistemas com neônio tiveram taxas abaixo dos sistemas com hélio. Ademais, a relação entre a massa do gás nobre associado e a taxa é diretamente proporcional. A difere

Sistema	Barreira Cis	Barreira Trans
	kcal.mol ⁻¹	kcal.mol ⁻¹
Mu-He	6.100	-0.199
Mu-Ne	6.103	-0.171
Mu-Ar	5.926	-0.250
Mu-Kr	5.843	-0.247
Mu-Xe	5.706	-0.250
Mu-Rn	5.624	-0.258
H-He	7.045	0.655
H-Ne	7.016	0.660
H-Ar	6.830	0.618
H-Kr	6.733	0.614
H-Xe	6.602	0.616
H-Rn	6.537	0.617
D-He	7.172	0.771
D-Ne	7.141	0.774
D-Ar	6.945	0.731
D-Kr	6.858	0.739
D-Xe	6.729	0.741
D-Rn	6.662	0.741
T-He	7.224	0.820
T-Ne	7.191	0.821
T-Ar	6.999	0.786
T-Kr	6.905	0.788
T-Xe	6.776	0.791
T-Rn	6.709	0.790

Tabela 1 – Energias de ativação para barreiras cis e barreira trans, para cada sistema X₂O₂-Ng (X = Mu, H, D, T; Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) calculadas através do *gaussian09*.

Na Tabela 1 estão dispostas as energias de ativação para todos os isótopos e gases nobres. As energias de ativação mudam para cada isótopo devido à correção da energia de ponto zero (ZPE), correspondente à menor energia possível para os sistemas. Para o caso do muônio, houve uma evidente diminuição das barreiras cis, com média de 0.910 kcal.mol⁻¹ a menos que os sistemas com hidrogênio. Sem a correção de ZPE, a barreira trans para sistemas com muônio é nula para o nível de cálculo realizado. A correção faz com que a energia dos reagentes e produtos seja maior que a energia do estado de transição, isso possivelmente está associado à formação de um complexo de van der Waals que estabiliza a molécula em determinados ângulos como elaborado em (COUTINHO et al., 2015). Tal estabilização faz com que a energia de ativação aparente seja negativa, reações do tipo passam então a ter comportamento anti-Arrhenico. Como não há clareza na forma dessa estrutura, faz-se necessária uma análise da superfície de energia potencial, que poderia elucidar o comportamento observado. Essa tarefa está fora do escopo desta dissertação.

Os efeitos isotópicos relacionados à substituição do hidrogênio pelo deutério ou trítio são menores, sendo a diferença média entre as barreiras cis de $0.124 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para o deutério e de $0.173 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para o trítio. A diferença média entre as barreiras trans foi de $0.1195 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para o deutério e $0.169 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para o trítio.

Pro outro lado, procuramos usar a QTAIM para investigar os mecanismos por trás das taxas, com o objetivo de evidenciar a influência dos gases nobres sobre os peróxidos de hidrogênio (Mu, H, D, T).

3.2 QTAIM - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

Para a análise da densidade por meio da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, é necessário o cálculo da função de onda do sistema. As funções de onda foram calculadas no nível MP2(full) com bases de Dunning aug-cc-pVTZ sem pseudo-potencial para os gases nobres He, Ne, Ar e Kr e aug-cc-pVTZ-PP com pseudo-potencial para os gases nobres Xe e Rn, todos com correções de BSSE e ZPE. Foram avaliadas quantitativamente as propriedades dos sistemas nos pontos críticos de ligação (BCP - *Bond Critical Point*), $(\omega, \sigma) = (3, -1)$ e pontos críticos de anel (RCP - *Ring Critical Points*), $(\omega, \sigma) = (3, +1)$ nas configurações de equilíbrio. Para todos os sistemas estudados, $|V(r_c)|/G(r_c) < 1$, assim, todas as ligações analisadas são não covalentes (ESPINOSA et al., 2002). Outro ponto importante é o uso da ABO, que faz uma separação da função de onda em uma parte eletrônica e outra nuclear. O uso da ABO, portanto, não permite a diferenciação entre as densidades eletrônicas com a substituição do hidrogênio por seus isótopos. Na prática, isso implica em valores iguais para todas as propriedades dos sistemas analisados a partir do QTAIM para todos os isótopos. Dessa forma, apenas os dados referentes ao hidrogênio estão listados.

Sistema	Tipo	Ligação	$\rho(r_c)$	$G(r_c)$	$V(r_c)$	$H(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ V(r_c) /G(r_c)$	$H(r_c)/\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)/\rho(r_c)$
H_2O_2 -He			$ea_0^{-3} \times 10^{-3}$	Hartree $\times 10^{-3}$	Hartree $\times 10^{-3}$		$ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	-	Hartree/ $ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	Hartree/ ea_0^{-3}
BC	3,-1	He - H ⁽⁴⁾	1.907	1.887	-1.126	0.761	1.060	0.597	7.186	0.399
BC	3,+1	-	1.737	1.872	-1.154	0.717	1.036	0.617	6.928	0.413
BC	3,-1	He - H ⁽³⁾	1.907	1.887	-1.126	0.761	1.059	0.597	7.186	0.399
BT	3,-1	He - H ⁽³⁾	1.822	1.837	-1.070	0.767	1.041	0.583	7.362	0.421
PC	3,-1	He - H ⁽³⁾	1.871	1.861	-1.060	0.801	1.064	0.570	7.520	0.428
PT	3,-1	He - H ⁽³⁾	1.871	1.861	-1.060	0.801	1.064	0.570	7.520	0.428



Figura 8 – Sistemas X_2O_2 -He, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com A = (Mu, H, D, T). Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; O⁽¹⁾ se liga a X⁽³⁾ e O⁽²⁾ a X⁽⁴⁾.

A Figura 8 mostra os dados da análise de QTAIM para todos os isótopos, em cada uma das quatro configurações selecionadas para o complexo com hélio. Houve a formação

de um ponto crítico de anel na configuração de barreira cis, assim como para todos os outros gases nobres. Para cada complexo com He, a densidade eletrônica variou entre 0,001907 e 0,001822 ea_0^{-3} para os BCPs. Os parâmetros analisados nos pontos críticos selecionados não mudam com a substituição do hidrogênio por seus isótopos.

Sistema	Tipo	Ligação	$\rho(r_c)$	$G(r_c)$	$V(r_c)$	$H(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ V(r_c) /G(r_c)$	$H(r_c)/\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)/\rho(r_c)$
H_2O_2-Ne			$ea_0^{-3} \times 10^{-3}$	Hartree $\times 10^{-3}$			$ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	-	Hartree/ $ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	Hartree/ ea_0^{-3}
BC	3,-1	Ne - H ⁽³⁾	2.531	2.734	-1.990	0.744	1.391	0.728	5.349	0.294
BC	3,+1	-	2.198	2.630	-1.886	0.745	1.350	0.717	5.516	0.339
BC	3,-1	Ne - H ⁽⁴⁾	2.531	2.735	-1.990	0.744	1.392	0.728	5.349	0.294
BT	3,-1	Ne - O ⁽²⁾	1.944	2.263	-1.607	0.656	1.168	0.710	5.619	0.338
BT	3,+1	-	1.939	2.342	-1.648	0.694	1.214	0.704	5.713	0.358
BT	3,-1	Ne - H ⁽³⁾	2.580	2.834	-2.029	0.805	1.456	0.716	5.530	0.312
PC	3,-1	Ne - H ⁽³⁾	2.515	2.750	-1.943	0.807	1.423	0.707	5.671	0.321
PT	3,-1	Ne - H ⁽³⁾	2.515	2.751	-1.944	0.807	1.423	0.707	5.671	0.321



Figura 9 – Sistemas X_2O_2-Ne , nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (Mu, H, D, T)$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; O⁽¹⁾ se liga a X⁽³⁾ e O⁽²⁾ a X⁽⁴⁾.

A Tabela 9 contém os dados dos sistemas com neônio. A presença do neônio aumenta o valor da densidade eletrônica nos pontos críticos de ligação, em relação ao hélio. De fato, nas tabelas seguintes, é possível notar que gases nobres com camadas eletrônicas maiores tendem a aumentar o valor da densidade eletrônica nos BCPs. Outra diferença evidente com relação ao hélio é a presença de um ponto crítico de ligação entre o oxigênio e o gás nobre na configuração de barreira trans ($\theta = 180^\circ$). Essa interação com oxigênio acontece apenas para os sistemas com neônio e argônio. Diferentemente dos outros sistemas observados, a intensidade de interação, dada por $H(r_c)/\rho(r_c)$ no ponto crítico de anel, é maior ($0,04 \text{ Hartree}/ea_0^{-3}$) que nos pontos críticos de ligação na configuração de barreira cis.

Como fica evidente na Figura 10, as linhas de densidade dos complexos com hélio são divididas em duas regiões bem comportadas, uma para o gás nobre e outra para a molécula; à medida que a região de interação dos átomos não moleculares aumenta, as

camadas mais externas dos gases nobres passam a interagir com as camadas da molécula de peróxido de hidrogênio.

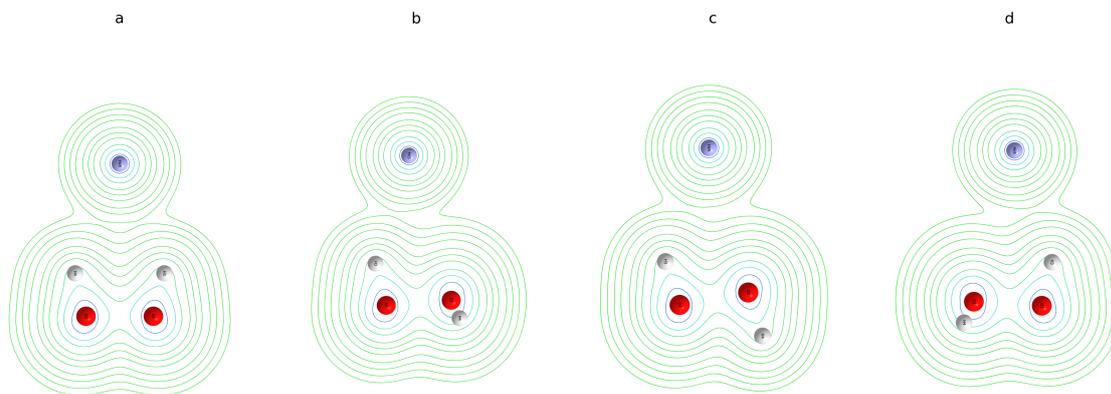


Figura 10 – Seção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{He}$ nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.

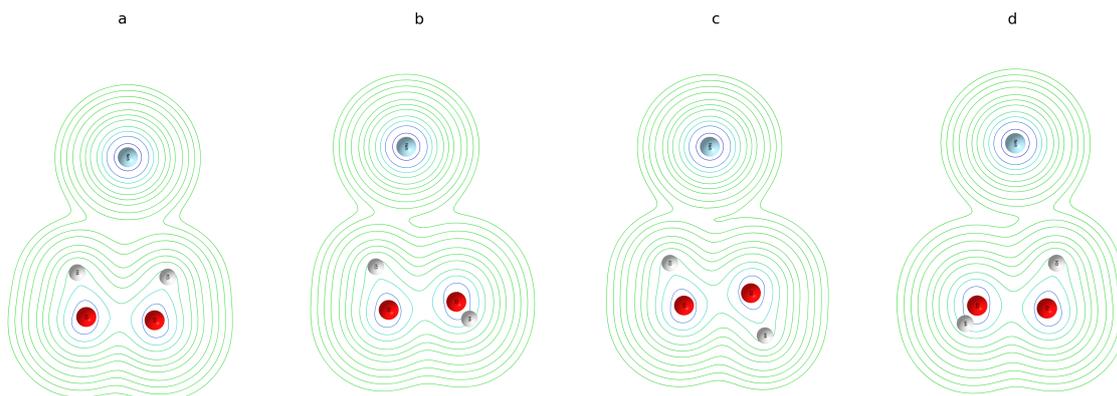


Figura 11 – Seção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Ne}$ nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.

Comparando as linhas para a densidade eletrônica da Figura 10 com as da Figura 11, é possível ver que a interação entre o peróxido de hidrogênio e o neônio é mais intensa

que para o sistema com hélio.

Sistema	Tipo	Ligação	$\rho(r_c)$	$G(r_c)$	$V(r_c)$	$H(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ V(r_c) /G(r_c)$	$H(r_c)/\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)/\rho(r_c)$
H ₂ O ₂ -Ar			$ea_0^{-3} \times 10^{-3}$		Hartree $\times 10^{-3}$		$ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	-	Hartree/ $ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	Hartree/ ea_0^{-3}
BC	3,-1	Ar - H ⁽⁴⁾	4.864	3.995	-2.867	1.128	2.049	0.718	5.504	0.232
BC	3,+1	-	4.084	3.774	-2.848	0.926	1.880	0.755	4.924	0.227
BC	3,-1	Ar - H ⁽³⁾	4.972	4.083	-2.934	1.149	2.093	0.718	5.492	0.231
BT	3,-1	Ar - O ⁽²⁾	3.535	3.275	-2.237	1.039	1.726	0.683	6.020	0.294
BT	3,+1	-	3.523	3.397	-2.354	1.044	1.777	0.693	5.876	0.296
BT	3,-1	Ar - H ⁽³⁾	5.059	4.237	-2.990	1.247	2.193	0.706	5.685	0.246
PC	3,-1	Ar - H ⁽³⁾	5.389	4.518	-3.194	1.324	2.337	0.707	5.665	0.246
PT	3,-1	Ar - H ⁽³⁾	5.389	4.518	-3.194	1.324	2.337	0.707	5.665	0.246



Figura 12 – Sistemas X₂O₂-Ar, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com A = (Mu, H, D, T). Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; O⁽¹⁾ se liga a X⁽³⁾ e O⁽²⁾ a X⁽⁴⁾.

A Tabela 12, com os dados referentes ao argônio, mostra uma pequena diferença nas interações do tipo H-Ar na barreira cis. Aqui, apesar da simetria no sistema, há uma leve divergência entre os valores das propriedades no BCP entre o argônio e o hidrogênio na configuração de barreira cis. Vale ressaltar que os valores na tabela estão escalonados por 10^{-3} , assim a diferença é de $0,000108 ea_0^{-3}$. A interação com o oxigênio, devido à formação de um ponto de sela entre as posições nucleares, altera a topologia eletrônica, formando um platô raso contido entre as linhas de ligação, um ponto crítico de anel na configuração de barreira trans. Pelo valor positivo do laplaciano da densidade eletrônica, há uma pequena depleção de cargas em todos os pontos críticos de anel dos sistemas estudados. Essa depleção aumenta junto com a estrutura do gás nobre no complexo analisado. A depleção de cargas no RCP aumenta a reatividade para reações de quebra do anel. No caso dos complexos X₂O₂-Ng, essa quebra se dá pela rotação intramolecular. O aumento da depleção de cargas está diretamente associado com o aumento da taxa de reação envolvendo a quebra do anel (POPELIER, 2000).

Sistema	Tipo	Ligação	$\rho(r_c)$	$G(r_c)$	$V(r_c)$	$H(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ V(r_c) /G(r_c)$	$H(r_c)/\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)/\rho(r_c)$
H_2O_2 -Kr			$ea_0^{-3} \times 10^{-3}$	Hartree $\times 10^{-3}$		$ea_0^{-5} \times 10^{-2}$		-	Hartree/ $ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	Hartree/ ea_0^{-3}
BC	3,-1	Kr - H ⁽⁴⁾	5.824	4.412	-3.341	1.071	2.193	0.757	4.884	0.184
BC	3,+1	-	4.686	4.101	-3.194	0.907	2.003	0.779	4.528	0.194
BC	3,-1	Kr - H ⁽³⁾	5.683	4.308	-3.253	1.055	2.145	0.755	4.918	0.186
BT	3,-1	Kr - H ⁽³⁾	5.821	4.472	-3.330	1.142	2.246	0.745	5.087	0.196
PC	3,-1	Kr - H ⁽³⁾	6.099	4.695	-3.523	1.172	2.347	0.750	4.993	0.192
PT	3,-1	Kr - H ⁽³⁾	6.099	4.695	-3.523	1.172	2.347	0.750	4.993	0.192



Figura 13 – Sistemas X_2O_2 -Kr, nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (\text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T})$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; O⁽¹⁾ se liga a X⁽³⁾ e O⁽²⁾ a X⁽⁴⁾.

Na Tabela 13, percebe-se que não há mais uma interação entre o oxigênio e o gás nobre na conformação de barreira trans. Comparando as Figuras 14 e 15 das linhas do campo laplaciano de ρ entre os sistemas, é possível ver pequenas variações entre as linhas de interação O-Ar e O-Kr. Há novamente um pequeno aumento na depleção eletrônica nos RCPs formados na conformação de barreira cis.

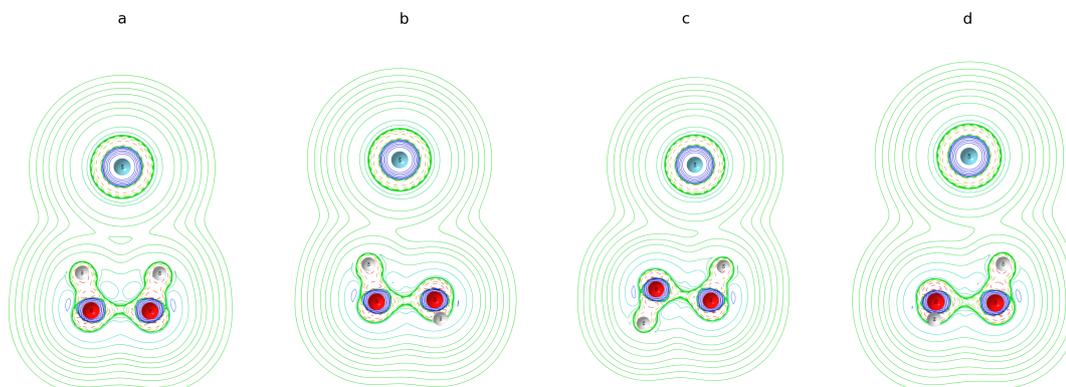


Figura 14 – Seção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ar nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

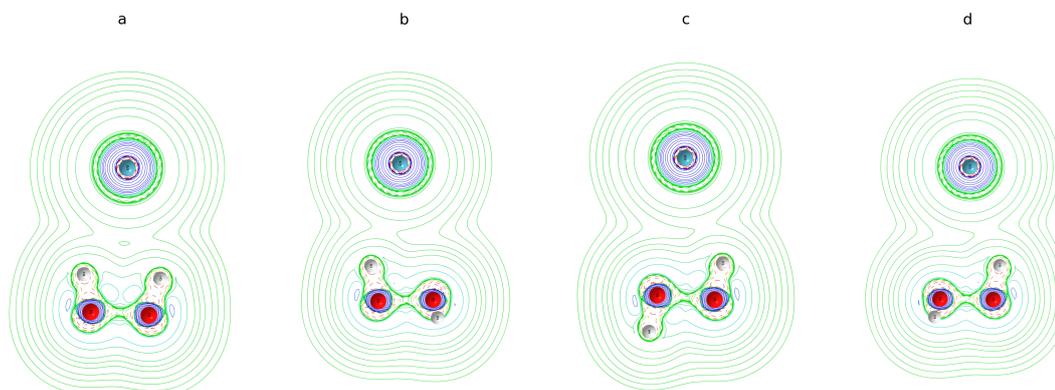


Figura 15 – Seção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Kr nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

Outra tendência observada é a redução da energia por partícula, representada por $H(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$. A redução desse parâmetro com aumento da massa atômica dos gases nobres está relacionada com o aumento das frequências vibracionais dos modos normais associ-

ados aos gases nobres. $V(r_c)$ e $G(r_c)$, como interpretado por Espinosa em (ESPINOSA; LECOMTE; MOLINS, 1999; ESPINOSA; MOLINS; LECOMTE, 1998), podem ser vistos como uma espécie de pressão exercida pelos elétrons nos BCP. O aumento da pressão está associado a uma constante de força maior, o que aumenta as frequências dos modos normais. Os sistemas com neônio têm as menores frequências relacionadas aos graus de liberdade entre a molécula e o gás nobre, resultando em taxas de transição menores. A variação nas frequências implica em variações nas funções de partição vibracionais. As frequências na estrutura de transição se tornam menores com aumento do número atômico do gás nobre associado. O aumento da pressão eletrônica exercida pelos gases nobres, portanto, gera mudanças nas barreiras de potencial, tornando-as menores. O aumento da região de influência dos gases nobres com maior número atômico está relacionado a uma maior depleção de cargas entre os complexos nas camadas externas da molécula. Isso possibilita a formação de um BCP entre o gás nobre e o oxigênio para sistemas maiores. As Figuras 18 e 19 para o Xe e Rn, respectivamente, evidenciam este fato, uma vez que a interação eletrônica passa a modificar a ligação entre os oxigênios da molécula devido à maior região de influência desses gases.

Sistema	Tipo	Ligação	$\rho(r_c)$	$G(r_c)$	$V(r_c)$	$H(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ V(r_c) /G(r_c)$	$H(r_c)/\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)/\rho(r_c)$
H_2O_2-Xe			$ea_0^{-3} \times 10^{-3}$	Hartree $\times 10^{-3}$	Hartree $\times 10^{-3}$		$ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	-	Hartree/ $ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	Hartree/ ea_0^{-3}
BC	3,-1	Xe - H ⁽⁴⁾	6.966	4.419	-3.781	0.638	2.023	0.856	3.153	0.092
BC	3,+1	-	5.736	4.332	-3.691	0.642	1.990	0.852	3.225	0.112
BC	3,-1	Xe - H ⁽³⁾	6.965	4.418	-3.781	0.638	2.022	0.856	3.153	0.092
BT	3,-1	Xe - H ⁽³⁾	6.704	4.294	-3.584	0.710	2.002	0.835	3.549	0.106
PC	3,-1	Xe - H ⁽³⁾	7.023	4.512	-3.794	0.718	2.092	0.841	3.431	0.102
PT	3,-1	Xe - H ⁽³⁾	7.023	4.512	-3.794	0.718	2.092	0.841	3.431	0.102



Figura 16 – Sistemas X_2O_2-Xe , nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (Mu, H, D, T)$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $O^{(1)}$ se liga a $X^{(3)}$ e $O^{(2)}$ a $X^{(4)}$.

Na Tabela 16 com os dados do xenônio, nota-se o aumento tendencial dos parâ-

metros como a densidade eletrônica, o laplaciano da densidade e densidades de energia. Não há diferença significativa para a densidade de energia cinética em relação ao sistema com criptônio. O sistema com xenônio foi o com maior densidade de energia cinética nos pontos críticos analisados entre os sistemas peróxidos de hidrogênio com gases nobres. Uma diferença crucial para o sistema com xenônio está na interação entre os oxigênios do peróxido de hidrogênio. A mudança na ligação O-O fica evidente na Figura 18, com as linhas da seção transversal da topologia do campo $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$.

Sistema	Tipo	Ligação	$\rho(r_c)$	$G(r_c)$	$V(r_c)$	$H(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ V(r_c) /G(r_c)$	$H(r_c)/\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)/\rho(r_c)$
H_2O_2-He			$ea_0^{-3} \times 10^{-3}$	Hartree $\times 10^{-3}$			$ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	-	Hartree/ $ea_0^{-5} \times 10^{-2}$	Hartree/ ea_0^{-3}
BC	3,-1	Rn - H ⁽³⁾	7.144	4.173	-3.690	0.482	1.862	0.884	2.591	0.068
BC	3,+1	-	5.968	4.186	-3.795	0.391	1.831	0.907	2.135	0.066
BC	3,-1	Rn - H ⁽⁴⁾	7.144	4.172	-3.690	0.482	1.862	0.884	2.591	0.068
BT	3,-1	Rn - H ⁽³⁾	6.846	4.036	-3.483	0.554	1.836	0.863	3.015	0.081
PC	3,-1	Rn - H ⁽³⁾	7.180	4.247	-3.685	0.562	1.924	0.868	2.922	0.078
PT	3,-1	Rn - H ⁽³⁾	7.167	4.239	-3.677	0.562	1.920	0.867	2.927	0.078



Figura 17 – Sistemas X_2O_2-Rn , nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT), com $A = (Mu, H, D, T)$. Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(r_c)$, densidade de energia cinética $G(r_c)$, densidade de energia potencial $V(r_c)$, densidade de energia total $H(r_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $V(r_c)$ e $G(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\nabla^2\rho(r_c)$, razão entre $H(r_c)$ e $\rho(r_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $O^{(1)}$ se liga a $X^{(3)}$ e $O^{(2)}$ a $X^{(4)}$.

A Tabela 17 com os dados do radônio encerra as propriedades dos CPs para os sistemas X_2O_2-Ng ($X = Mu, H, D, T$; $Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn$). O sistema com radônio foi o com a maior densidade eletrônica nos pontos crítico de ligação e de anel. Além disso, o sistema com radônio quebra a tendência de um pequeno aumento da densidade de energia cinética, uma vez que todos os valores de $G(r_c)$ para o sistema com radônio são menores que os para o sistema com xenônio.

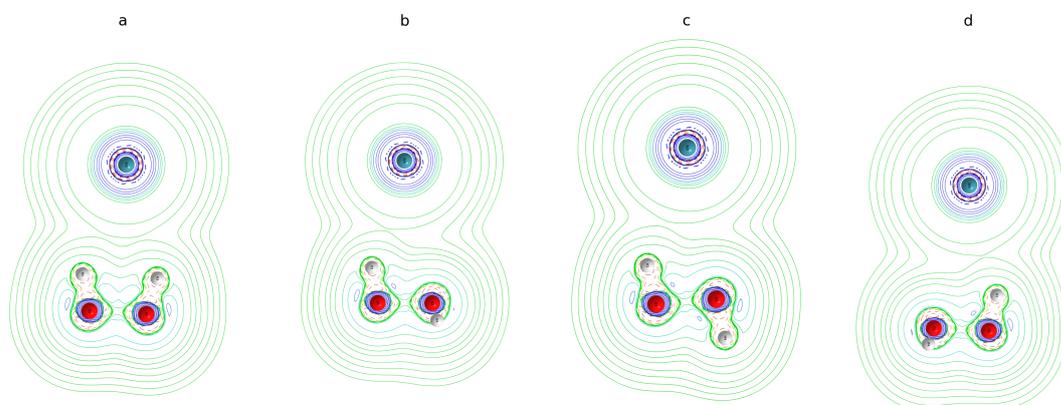


Figura 18 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Xe nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

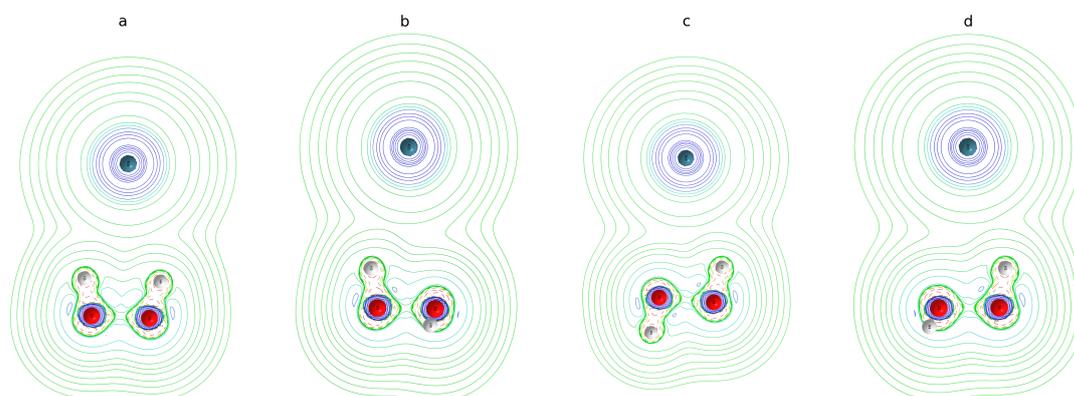


Figura 19 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Rn nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

A Tabela 2 contém as propriedades no BCP entre os oxigênios para cada um dos sistemas com hidrogênio. Assim como nas tabelas já apresentadas, a substituição do H por seus isótopos não interfere nas propriedades selecionadas na análise de QTAIM. No

sistema com hélio, a densidade eletrônica varia entre 0,2866 (BC) e 0,2934 (PC ou PT) no BCP entre os oxigênios, uma diferença de $0,0068 \text{ ea}_0^{-3}$ apenas com a rotação interna do peróxido de hidrogênio. O acúmulo de cargas é maior entre os oxigênios nos sistemas com argônio, o que é evidenciado pela densidade de carga maior e pelo laplaciano de $\rho(\mathbf{r}_c)$ mais negativo. Dos sistemas com a massa do argônio ou mais, é possível notar que a pressão exercida pelos gases nobres diminui a concentração de cargas no BCP da ligação $\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$. Os sistemas mais pesados (Xe, Rn) exercem pressão tal forma que passa a ter uma pequena depleção de cargas entre os oxigênios, havendo a inversão do sinal do laplaciano na região, o que também fica evidente nas Figuras 18 e 19.

Sistema	Tipo	Ligação	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$G(\mathbf{r}_c)$	$V(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$ V(\mathbf{r}_c) /G(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c) / \nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$			ea_0^{-3}		Hartree		ea_0^{-5}	-	Hartree/ ea_0^{-5}	Hartree/ ea_0^{-3}
BC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.286685	0.178812	-0.372503	-0.193692	-0.059520	2.083216	3.254223	-0.675625
BT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.285951	0.180663	-0.374103	-0.193440	-0.051108	2.070723	3.784909	-0.676478
PC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.293469	0.186671	-0.389067	-0.202396	-0.062897	2.084234	3.217912	-0.689665
PT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.293469	0.186671	-0.389067	-0.202396	-0.062897	2.084234	3.217912	-0.689665
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$										
BC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.286652	0.178796	-0.372442	-0.193646	-0.059401	2.083057	3.259994	-0.675544
BT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.285919	0.180645	-0.374042	-0.193397	-0.051008	2.070592	3.791493	-0.676404
PC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.293563	0.186746	-0.389250	-0.202504	-0.063034	2.084385	3.212602	-0.689815
PT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.293565	0.186747	-0.389253	-0.202506	-0.063036	2.084387	3.212552	-0.689817
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$										
BC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.287034	0.179185	-0.373325	-0.194141	-0.059823	2.083465	3.245251	-0.676369
BT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.285814	0.180636	-0.373930	-0.193294	-0.050632	2.070075	3.817593	-0.676293
PC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.293420	0.186700	-0.389050	-0.202350	-0.062602	2.083827	3.232348	-0.689627
PT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.293420	0.186700	-0.389050	-0.202350	-0.062602	2.083827	3.232348	-0.689627
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$										
BC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.286997	0.179212	-0.373304	-0.194092	-0.059520	2.083031	3.260939	-0.676285
BT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.285729	0.180595	-0.373789	-0.193195	-0.050400	2.069769	3.833232	-0.676146
PC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.293397	0.186713	-0.389031	-0.202318	-0.062419	2.083576	3.241281	-0.689569
PT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.293397	0.186713	-0.389031	-0.202318	-0.062419	2.083576	3.241281	-0.689569
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$										
BC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.271033	0.205200	-0.370581	-0.165380	0.159280	1.805946	-1.038300	-0.610185
BT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.269721	0.206406	-0.370846	-0.164440	0.167863	1.796684	-0.979610	-0.609669
PC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.277463	0.213314	-0.386439	-0.173125	0.160756	1.811597	-1.076940	-0.623958
PT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.277463	0.213314	-0.386439	-0.173125	0.160756	1.811597	-1.076940	-0.623958
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$										
BC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.270949	0.205217	-0.370473	-0.165255	0.159848	1.805270	-1.033827	-0.609914
BT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.269640	0.206390	-0.370704	-0.164314	0.168301	1.796137	-0.976314	-0.609384
PC	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.277422	0.213342	-0.386398	-0.173056	0.161142	1.811169	-1.073932	-0.623801
PT	3,-1	$\text{O}^{(1)} - \text{O}^{(2)}$	0.277411	0.213332	-0.386376	-0.173044	0.161155	1.811146	-1.073774	-0.623781

Tabela 2 – Propriedades dos BCPs entre oxigênios dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), nas configurações de Barreira Cis (BC), Barreira Trans (BT), Poço Cis (PC) e Poço Trans (PT). Os parâmetros analisados foram: Densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r}_c)$, densidade de energia cinética $G(\mathbf{r}_c)$, densidade de energia potencial $V(\mathbf{r}_c)$, densidade de energia total $H(\mathbf{r}_c)$, laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, razão entre $V(\mathbf{r}_c)$ e $G(\mathbf{r}_c)$, razão entre $H(\mathbf{r}_c)$ e $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, razão entre $H(\mathbf{r}_c)$ e $\rho(\mathbf{r}_c)$. Os sobrescritos dos átomos ligados aos gases nobre evidenciam a configuração de interação; $\text{O}^{(1)}$ se liga a $\text{X}^{(3)}$ e $\text{O}^{(2)}$ a $\text{X}^{(4)}$.

A presença do xenônio ou do radônio altera a natureza da ligação entre os oxigênios de uma ligação covalente para uma ligação iônica, em vista que ligações covalentes se caracterizam por $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$ e $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c) > 2$, enquanto ligações iônicas se caracterizam por $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$ e $2 > |V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c) > 1$ (ESPINOSA et al., 2002). No Anexo A

estão contidas todas as figuras do QTAIM referentes à densidade de energia potencial, densidade de carga e laplaciano da densidade de carga, além de figuras com os pontos críticos formados em cada conformação.

Os valores no BCP das ligações O-O nas configurações de poço revelam maior concentração de cargas para o sistema com neônio, entre os sistemas de ligação covalente entre oxigênios. O complexo H_2O_2 -Ne é o que tem maior densidade de energia potencial, $V(\mathbf{r}_c)$, entre os oxigênios, com uma diferença de 0,0002 Hartree para o sistema com criptônio (o sistema com menor concentração de cargas entre os sistemas com ligação covalente). Além disso, o complexo H_2O_2 -Ne apresenta $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ mais negativo nos BCP entre oxigênio entre os sistemas estudados, nas conformações de poço cis e trans. Isso sugere maior estabilidade do sistema nessas configurações, com maior acúmulo de cargas entre oxigênios. A maior estabilidade dos sistemas com neônio nas conformações quirais se traduz na redução da taxa de transição e explica os comportamentos observados para taxas dos sistemas com neônio estudadas.

4 Conclusões

A Teoria de Estado de Transição compõe uma das mais importantes ferramentas matemáticas para o cálculo de taxas de reações químicas. As taxas obtidas por meio da teoria com e sem correções de tunelamento mostram que a influência dos gases nobres tem efeito direto sobre a reação entre conformações cis e trans do peróxido de hidrogênio.

Uma análise das energias de ligação torna explícito o efeito isotópico sobre as energias de ativação relacionadas às configurações das barreiras cis e trans. Na substituição do hidrogênio pelo muônio, as energias das barreiras diminuem cerca de $0.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, enquanto que para os isótopos mais pesados estas energias aumentam de $0.124 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $0.173 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para o deutério e trítio, respectivamente. Além disso, a substituição do hidrogênio pelo muônio leva à aniquilação da barreira trans, esta região se transforma em um pequeno poço com energia equivalente à energia de ZPE nas conformações dos poços cis e trans.

Esse estudo também contribuiu na elucidação do mecanismo da influência dos gases nobres sobre as taxas conformacionais quirais de todos sistemas estudados. Para isso, utilizou-se a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas para analisar as propriedades nas configurações das barreiras e poços (cis e trans). A QTAIM possibilitou a análise quantitativa da influência dos gases nobres através da formação de pontos críticos de anel nas barreiras cis de todos os adutos e eles estão associados à uma depleção de cargas. As taxas conformacionais que envolvem a quebra da estrutura anelar são favorecidas, ou seja, um aumento da depleção de cargas no ponto crítico de anel leva a um aumento dessas taxas.

O laplaciano da densidade de carga no ponto crítico de anel varia de $1.036 \text{ ea}_0^{-5} \times 10^{-2}$ no sistema com Hélio para $2.003 \text{ ea}_0^{-5} \times 10^{-2}$ no sistema com Criptônio. Para o Xenônio e para o Radônio, essa depleção diminui, sendo de $1.990 \text{ ea}_0^{-5} \times 10^{-2}$ para o Xenônio e de $1.831 \text{ ea}_0^{-5} \times 10^{-2}$ para o Radônio. Para esses dois sistemas, há uma mudança na ligação entre os oxigênios da molécula H_2O_2 que passa a ser caracterizada como iônica, pela inversão de sinal do laplaciano no ponto crítico de ligação, que passa a ser positivo.

Com a associação de gases nobres mais pesados, a pressão exercida pelos elétrons nos pontos crítico de ligação se intensifica. Isso está associado a um aumento da constante de força que governa os modos normais de vibração, que passam a vibrar com frequências maiores. Com exceção do sistema com neônio que tem as menores frequências vibracionais no que diz respeito aos graus de liberdade entre a molécula e o gás nobre, a associação de gases nobres mais pesados está relacionada a maiores frequências de vibração. O sistema com neônio é diferente por intensificar a ligação entre os oxigênios, com o laplaciano mais

negativo no ponto crítico de ligação entre os sistemas estudados. A maior estabilidade dos sistemas com neônio nas conformações quirais reduz as taxas de transição.

As características ressaltadas pela análise de QTAIM forneceram ferramentas valiosas para o estudo do mecanismo de reação entre conformações quirais do peróxido de hidrogênio. O estudo revelou a influência dos gases nobres na formação de pontos críticos de anel que favorecem as taxas de transição quirais, bem como a influência sobre a ligação entre oxigênios. Essas características possibilitam uma interpretação fenomenológica para os comportamentos das taxas de transição quirais dos adutos estudados.

Como perspectiva, pretende-se investigar com mais profundidade a aniquilação da barreira trans e o surgimento de um pequeno poço no lugar, quando o átomo de hidrogênio é substituído pelo muônio. Espera-se com este aprofundamento esclarecer mais sobre este intrigante fenômeno. Além disso, baseado no aprendizado deste trabalho, espera-se também estudar os efeitos isotópicos em outros sistemas mais complexos que apresentam transições conformacionais quirais.

Referências

ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, J. *Atkins' physical chemistry*. UK: Oxford university press, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 29, 30, 32, 33 e 35.

BADER, R. *Atoms in molecules: A quantum theory*, 438 p. UK: Oxford Science Publications, Oxford, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.

BADER, R.; JONES, G. Electron-density distributions in hydride molecules. the ammonia molecule. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 38, n. 12, p. 2791–2802, 1963. Citado na página 52.

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 21.

BALL, R.; BRINDLEY, J. The life story of hydrogen peroxide iii: Chirality and physical effects at the dawn of life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, Springer, v. 46, p. 81–93, 2016. Citado na página 21.

BELL, R. P. Extract and approximate expressions for the permeability of potential barriers to light particles. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 158, n. 893, p. 128–136, 1937. Citado na página 39.

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 3 vezes nas páginas 37, 38 e 39.

BORISOV, Y. A. et al. Complexes of hydrogen peroxide, the simplest chiral molecule, with l-and d-serine enantiomers and their clusters: Mp2 and dft calculations. *Molecules*, v. 29, n. 16, p. 3955, 2024. Citado na página 53.

CARVALHO-SILVA, V. et al. Renormalized chemical kinetics and benchmark quantum mechanical rates: activation energies and tunnelling transitivities for the reactions of fluorine atoms with h2 and hd. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, v. 34, 12 2023. Citado na página 56.

CARVALHO-SILVA, V. H. et al. Deformed transition-state theory: Deviation from a rrhenius behavior and application to bimolecular hydrogen transfer reaction rates in the tunneling regime. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 38, n. 3, p. 178–188, 2017. Citado na página 40.

CARVALHO-SILVA, V. H.; COUTINHO, N. D.; AQUILANTI, V. From the kinetic theory of gases to the kinetics of rate processes: on the verge of the thermodynamic and kinetic limits. *Molecules*, MDPI, v. 25, n. 9, p. 2098, 2020. Citado na página 40.

CARVALHO-SILVA, V. H. et al. Renormalized chemical kinetics and benchmark quantum mechanical rates: activation energies and tunnelling transitivities for the reactions of fluorine atoms with h2 and hd. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, Springer, v. 34, n. 4, p. 997–1011, 2023. Citado na página 40.

COHEN-TANNOUDJI, C. et al. *Quantum mechanics. Volume I, Basic concepts, tools, and applications*. Verlag GmbH Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany: Wiley-Vch, 2020. Citado na página 30.

COUTINHO, N. D. et al. Stereodynamical origin of anti-arrhenius kinetics: Negative activation energy and roaming for a four-atom reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 9, p. 1553–1558, 2015. PMID: 26263312. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00384>>. Citado na página 60.

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 54.

ECKART, C. The penetration of a potential barrier by electrons. *Physical Review*, APS, v. 35, n. 11, p. 1303, 1930. Citado na página 39.

ESPINOSA, E. et al. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving x–h···f–y systems. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 117, n. 12, p. 5529–5542, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 71.

ESPINOSA, E.; LECOMTE, C.; MOLINS, E. Experimental electron density overlapping in hydrogen bonds: topology vs. energetics. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 300, n. 5–6, p. 745–748, 1999. Citado na página 68.

ESPINOSA, E.; MOLINS, E.; LECOMTE, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 285, n. 3–4, p. 170–173, 1998. Citado na página 68.

EUL, W.; MOELLER, A.; STEINER, N. Hydrogen peroxide. In: _____. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley Sons, Ltd, 2001. ISBN 9780471238966. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.0825041808051919.a01.pub2>>. Citado na página 21.

EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 31, p. 875–894, 1935. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9353100875>>. Citado na página 25.

EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 3, n. 2, p. 107–115, 02 1935. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1749604>>. Citado na página 25.

FATAHIYAN, L.; MANESH, A. T.; MASNABADI, N. Tautomerization reactions of thio-barbituric acid: A detailed kinetic study using combined tst and qtaim approach. *Authorea Preprints*, Authorea, 2022. Citado na página 53.

FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 16 Revision A.03*. 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT. Citado na página 54.

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 21.

- HANGGI, P. et al. Quantum theory of activated events in presence of long-time memory. *Physical review letters*, APS, v. 55, n. 7, p. 761, 1985. Citado na página 55.
- HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, Elsevier, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996. Citado na página 54.
- KEITH, T. A. *AIMAll (Version 19.10.12)*. Overland Park, KS, USA: TK Gristmill Software, 2019. Accessed: 2025-01-23. Disponível em: <<http://aim.tkgristmill.com>>. Citado na página 54.
- KOPACZ, W. et al. Hydrogen peroxide—a promising oxidizer for rocket propulsion and its application in solid rocket propellants. *FirePhysChem*, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 56–66, 2022. Citado na página 21.
- KUMAR, P. S. V.; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V. Bader’s theory of atoms in molecules (aim) and its applications to chemical bonding. *Journal of Chemical Sciences*, Springer, v. 128, p. 1527–1536, 2016. Citado na página 52.
- LU, T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, multiwfn. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 161, n. 8, 2024. Citado na página 54.
- LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012. Citado na página 54.
- LUO, J. et al. A promising hydrogen peroxide adduct of ammonium cyclopentazolate as a green propellant component. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 25, p. 12334–12338, 2020. Citado na página 21.
- MACHADO, H. G. et al. “transitivity”: a code for computing kinetic and related parameters in chemical transformations and transport phenomena. *Molecules*, MDPI, v. 24, n. 19, p. 3478, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.
- MALLOUM, A.; CONRADIE, J. Qtaim analysis dataset for non-covalent interactions in furan clusters. *Data in Brief*, Elsevier, v. 40, p. 107766, 2022. Citado na página 53.
- MATTA, C. F. Philosophical aspects and implications of the quantum theory of atoms in molecules (qtaim). *Foundations of Chemistry*, Springer, v. 15, p. 245–251, 2013. Citado na página 53.
- 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 54.
- MORO, A.; INVERNIZZI, N. A tragédia da talidomida. *História, Ciências, Saúde-Manguinhos*, v. 24, 2017. Citado na página 22.
- MURPHY, E. C.; FRIEDMAN, A. J. Hydrogen peroxide and cutaneous biology: translational applications, benefits, and risks. *Journal of the american academy of dermatology*, Elsevier, v. 81, n. 6, p. 1379–1386, 2019. Citado na página 21.

- OLIVEIRA, R. M. de et al. Weakly bound mercury-noble gas adducts: Strength, range and nature of the interaction, spectroscopic and thermodynamical properties. *Computational and Theoretical Chemistry*, Elsevier, v. 1239, p. 114797, 2024. Citado na página 53.
- PATHRIA, R. K.; BEALE, P. D. *Statistical mechanics*. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK: Elsevier/Academic Press, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 29, 30, 31 e 32.
- POPELIER, P. L. A. *Atoms in Molecules: An Introduction*. London: Pearson Education, 2000. ISBN 978-0582382107. Citado na página 65.
- POPELIER, P. L. A. The qtaim perspective of chemical bonding. *The chemical bond: fundamental aspects of chemical bonding*, Wiley Online Library, p. 271–308, 2014. Citado na página 53.
- RONCARATTI, L. F. et al. Chirality of weakly bound complexes: The potential energy surfaces for the hydrogen-peroxide-noble-gas interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 13, p. 134309, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4897136>>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 54.
- SILVA, H. T. F. *Efeito isotópico devido ao muônio nas taxas de transições quirais em complexos formados por peróxido de hidrogênio e gases nobres*. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília. Citado 3 vezes nas páginas 8, 22 e 42.
- SILVA, H. T. F. et al. The isotope effect study on the thermal chiral rate of complexes formed by hydrogen peroxide and noble gases. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 574, p. 112039, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 57.
- SILVA, V. H. et al. Uniform description of non-arrhenius temperature dependence of reaction rates, and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 590, p. 201–207, 2013. Citado na página 40.
- SMIRNOFF, N.; ARNAUD, D. Hydrogen peroxide metabolism and functions in plants. *New phytologist*, Wiley Online Library, v. 221, n. 3, p. 1197–1214, 2019. Citado na página 21.
- STEINFELD, J. I.; FRANCISCO, J. S.; HASE, W. L. Chemical kinetics and dynamics. In: . [s.n.], 1989. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:97920411>>. Citado na página 25.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Dover Publications, 1996. Citado na página 41.
- Só, Y. A. d. O. et al. Theoretical investigation on h2o2-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 2 vezes nas páginas 22 e 54.
- TEONG, S. P.; LI, X.; ZHANG, Y. Hydrogen peroxide as an oxidant in biomass-to-chemical processes of industrial interest. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 21, p. 5753–5780, 2019. Citado na página 21.

WALKER, D. C. *Muon and Muonium Chemistry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

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 21.

WIGNER, E. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 40, p. 749–759, Jun 1932. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.40.749>>. Citado na página 37.

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 54.

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 54.

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 54.

Anexos

ANEXO A – Imagens das Linhas Topológicas de $\rho(\mathbf{r}_c)$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ e $V(\mathbf{r}_c)$

A.1 Densidade de Carga

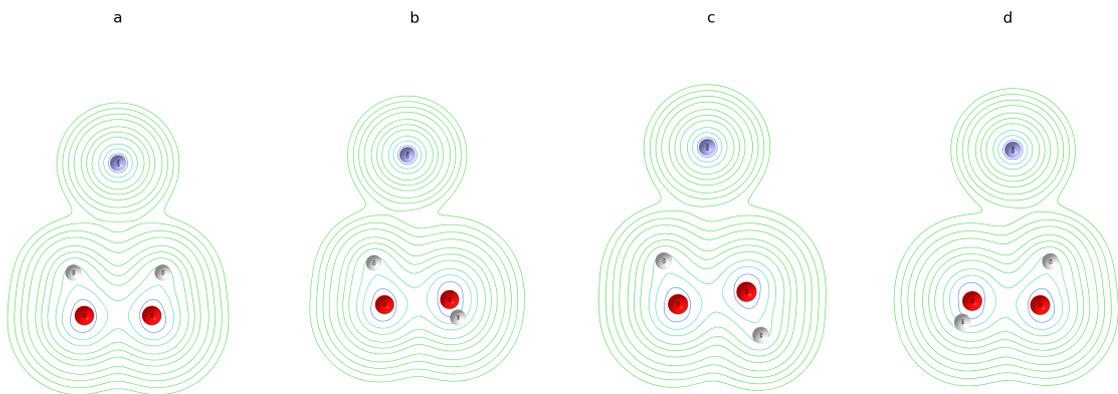


Figura 20 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H₂O₂ - He nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade. Feito com AIMALL.

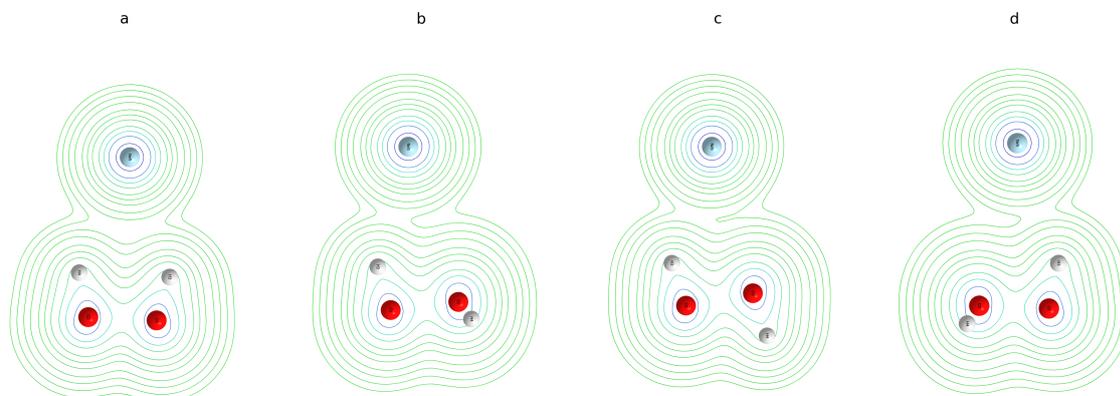


Figura 21 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Ne}$ nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.

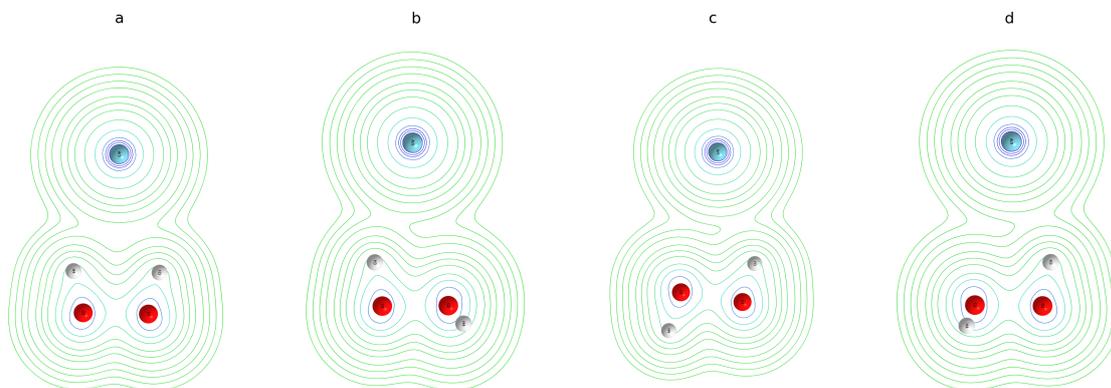


Figura 22 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Ar}$ nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.

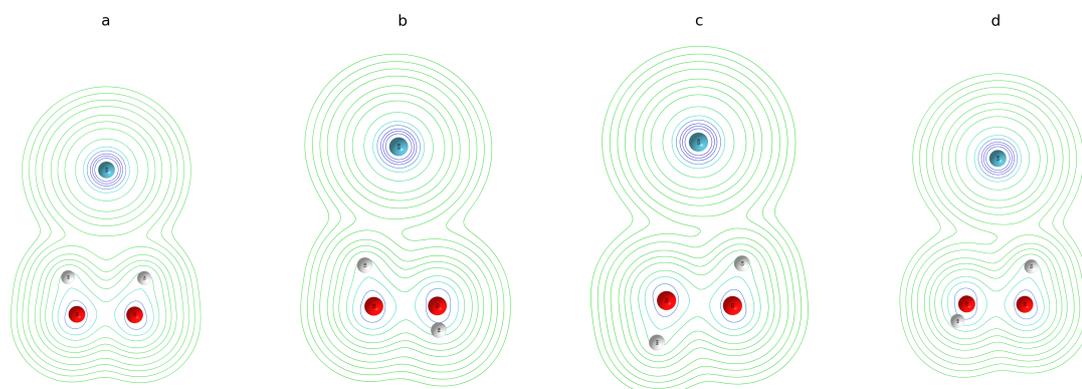


Figura 23 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 - Kr nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.

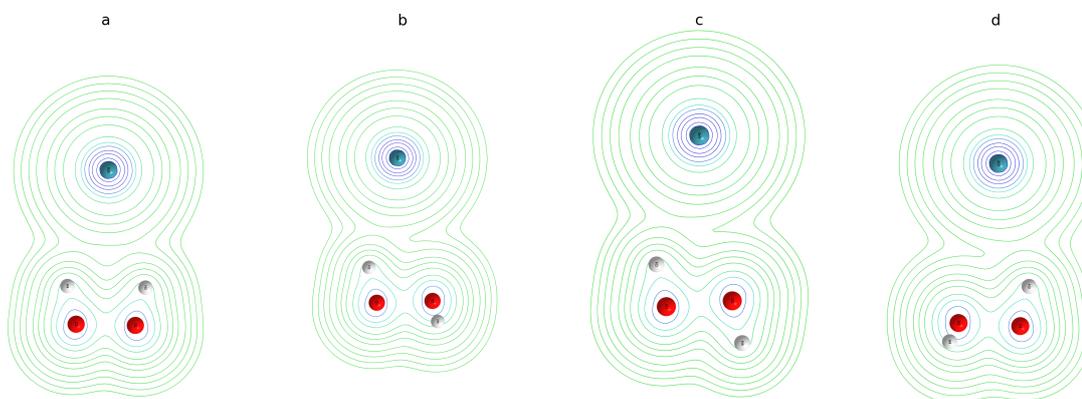


Figura 24 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 - Xe nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.

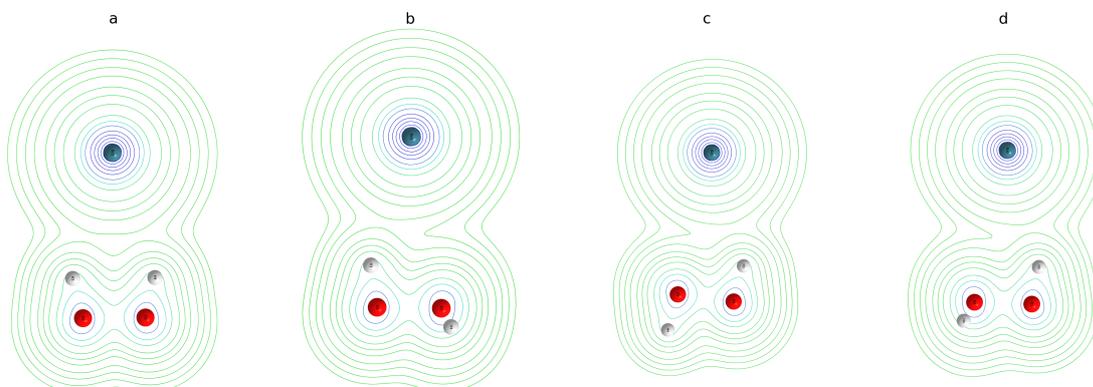


Figura 25 – Secção transversal das linhas de campo da densidade eletrônica para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Rn}$ nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas mais claras representam valores menores da densidade.

A.2 Laplaciano da Densidade de Carga

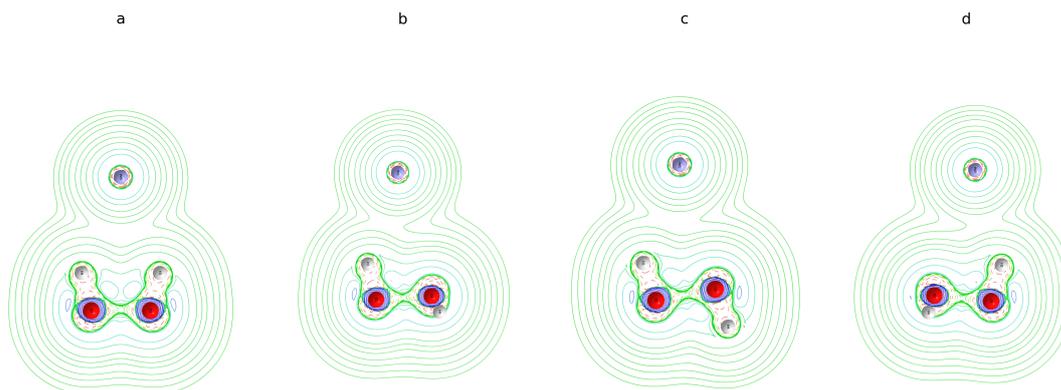


Figura 26 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{He}$ nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

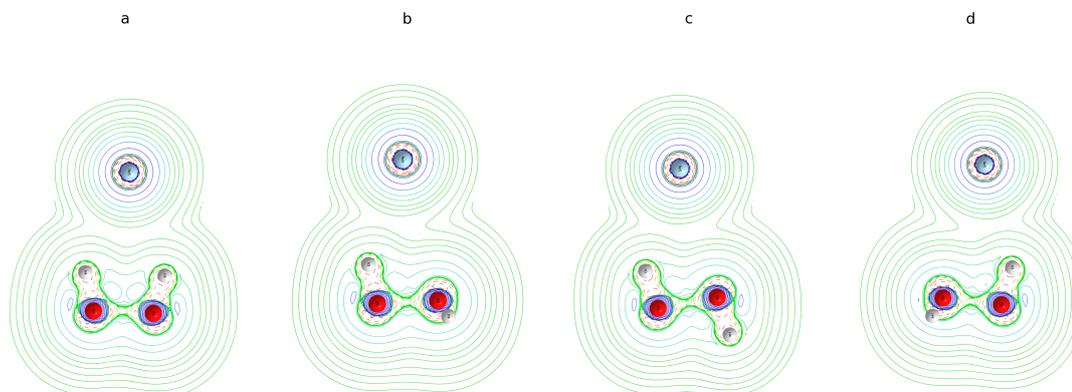


Figura 27 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ne nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

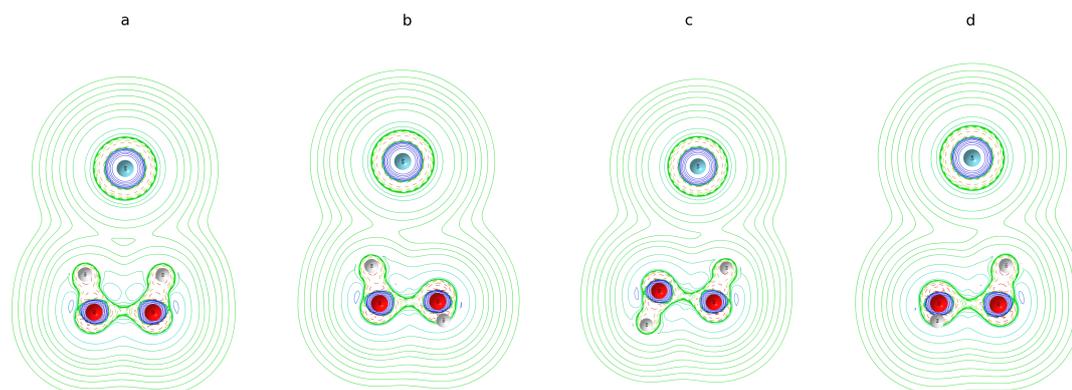


Figura 28 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ar nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.

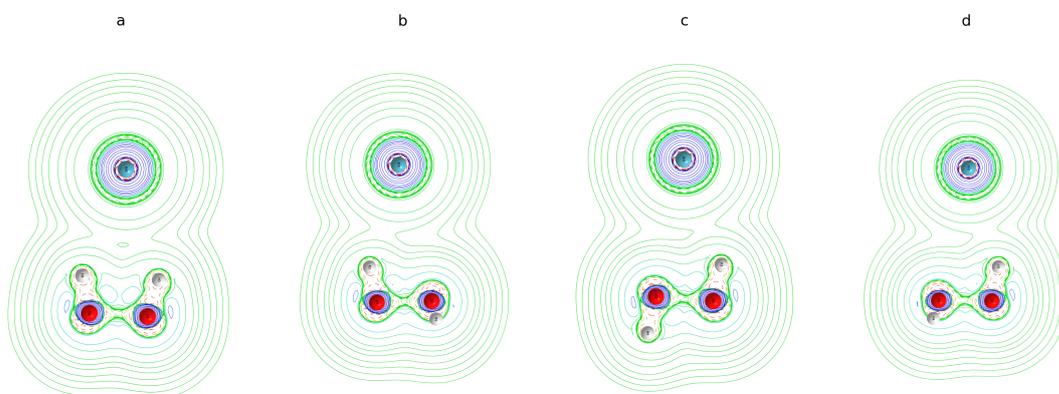


Figura 29 – Seção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Kr nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

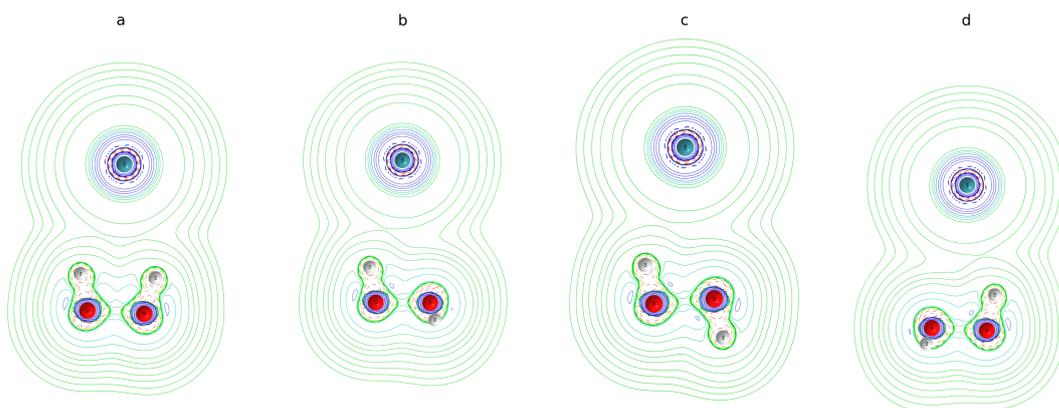


Figura 30 – Seção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Xe nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

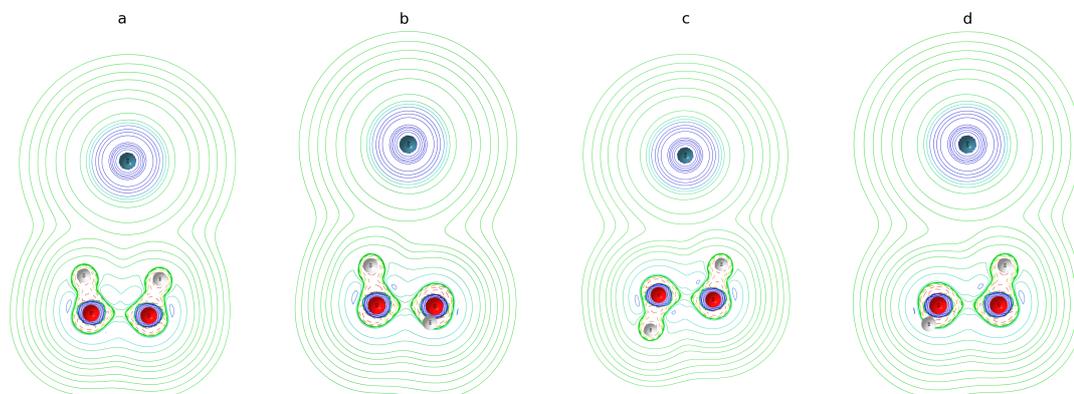


Figura 31 – Secção transversal das linhas de campo do laplaciano da densidade eletrônica para o sistema H_2O_2 -Rn nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.

A.3 Potencial Eletrostático

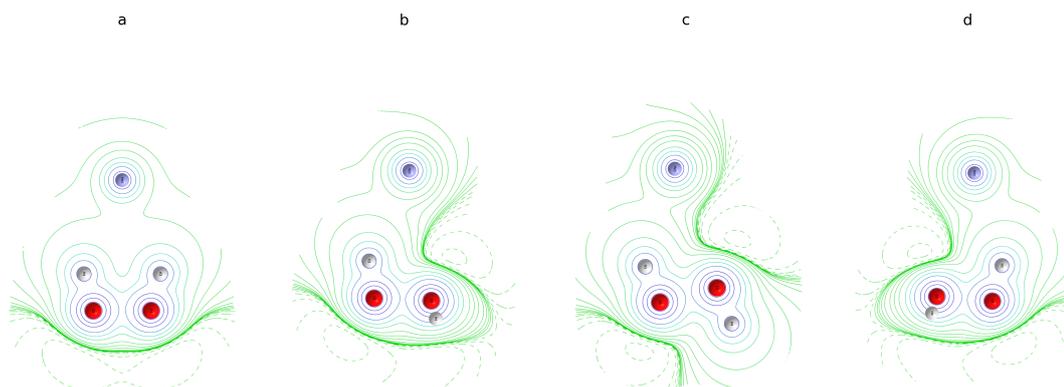


Figura 32 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -He nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.

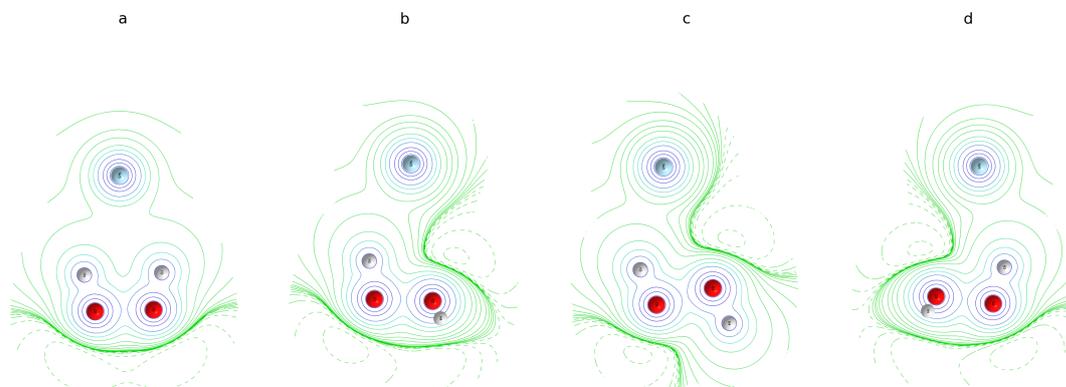


Figura 33 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ne nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.

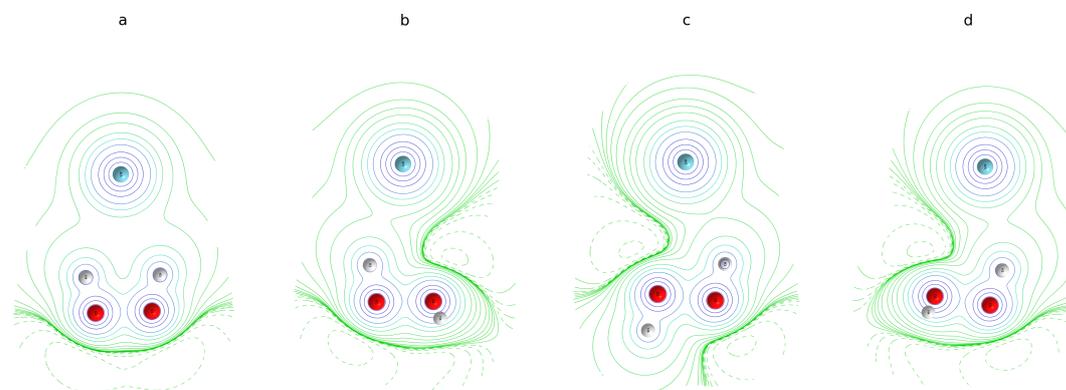


Figura 34 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -Ar nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos. Linhas pontilhadas representam regiões de depleção de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), linhas sólidas estão associadas à concentração de cargas ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$).

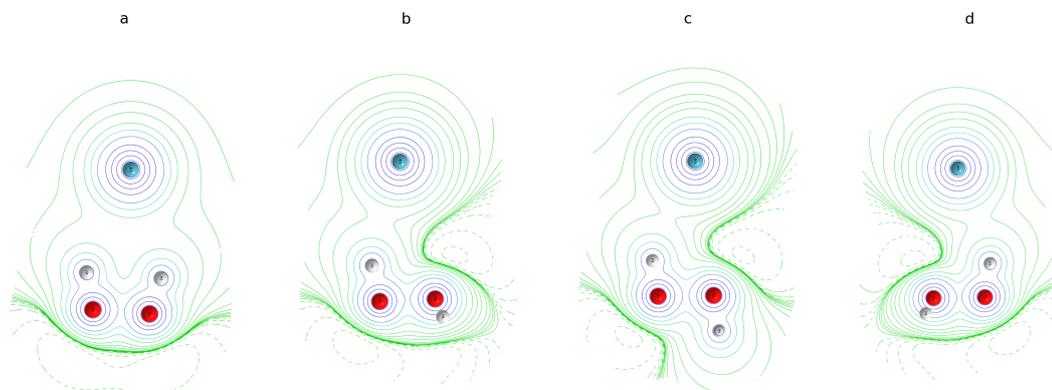


Figura 35 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H₂O₂ -Kr nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.

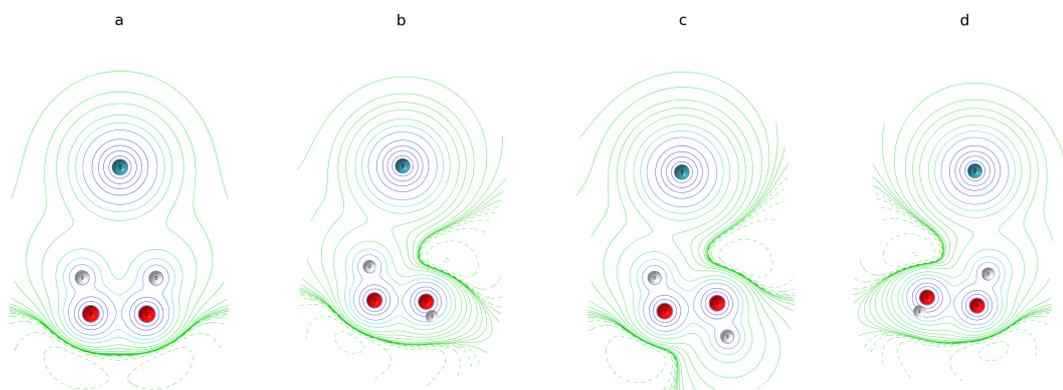


Figura 36 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H₂O₂ -Xe nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.

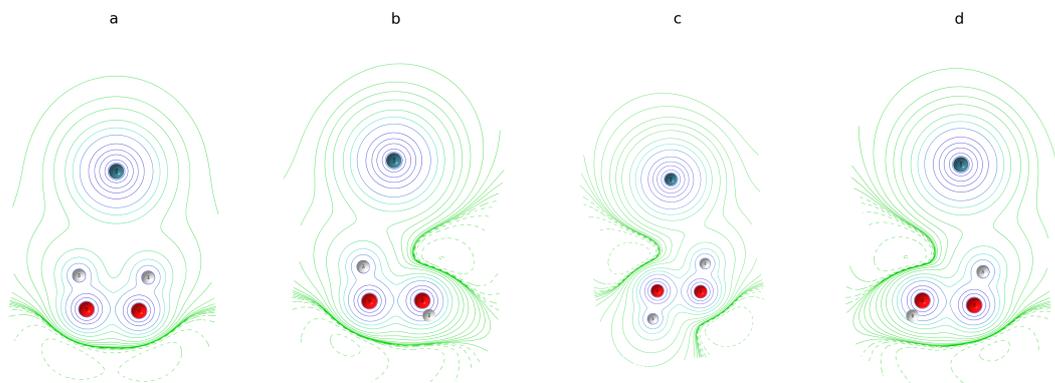


Figura 37 – Secção transversal das linhas de campo densidade de energia potencial eletrônica para o sistema H_2O_2 -Rn nas configurações: a) Barreira Cis, b) Poço Cis, c) Barreira Trans, d) Poço Trans, na distância de equilíbrio entre os complexos.