



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JOSÉ ROBERTO ARAÚJO

**ESTUDO QUÂNTICO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO
HIDROGÊNIO NA LIGAÇÃO S-H EM TIOFENÓIS CLORADOS**

**CAMPINA GRANDE
2018**

JOSÉ ROBERTO ARAÚJO

**ESTUDO QUÂNTICO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO
HIDROGÊNIO NA LIGAÇÃO S-H EM TIOFENÓIS CLORADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão

**CAMPINA GRANDE
2018**

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

A658e Araújo, José Roberto.
Estudo quântico computacional da reação de dissociação do hidrogênio na ligação s-h em tiofenóis clorados [manuscrito] / José Roberto Araújo. - 2018.
55 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação : Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior, Departamento de Química - CCT."
"Coorientação: Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão, UFCG - Universidade Federal de Campina Grande"
1. Química quântica. 2. Teoria do funcional da densidade.
3. Entalpia de reação. 4. Cruzamento intersistema. I. Título
21. ed. CDD 541.34

JOSÉ ROBERTO ARAÚJO

**ESTUDO QUÂNTICO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO
HIDROGÊNIO NA LIGAÇÃO S-H EM TIOFENÓIS CLORADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

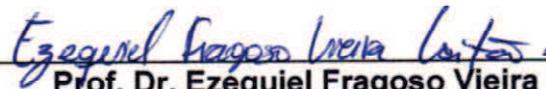
Área de concentração: Físico-química

Aprovada em: 06/08/2018.

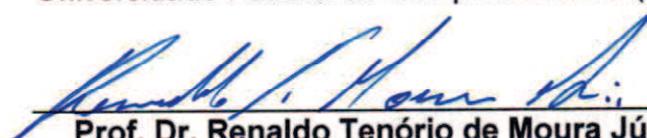
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão
(Coorientador)
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



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



Dr. Railton Barbosa de Andrade
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

À minha esposa, Edilene Araújo, aos meus pais (Eunice Araújo e José Frankalino), às minhas irmãs e aos demais membros da minha família, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por sua fidelidade. Ao meu orientador Juracy Régis de Lucena Júnior pela confiança, paciência e dedicação com este trabalho. Ao meu coorientador Ezequiel Fragoso pelo incentivo e contribuição para realização deste material. Aos colaboradores Renaldo Júnior e Railton Barbosa pela colaboração com este trabalho.

A toda minha família por sempre acreditar em mim e pelo incentivo.

À minha Irmã Jucineide Frankalino (*in memoriam*), que me apoiava bastante quando se tratava na dedicação aos estudos.

Ao PPGQ/UEPB e a todos os professores do mestrado da UEPB do PPGQ pelos conhecimentos e aos colegas de classe, pelos momentos de amizade e apoio.

A CAPES pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa. Também quero agradecer ao LMMRQ e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais disponibilizados.

“Os que confiam no Senhor serão como o monte de Sião, que não se abala, mas permanece para sempre”.
(Salmos 125.1)

RESUMO

Nesse trabalho foram realizados cálculos de estrutura eletrônica fazendo uso da Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais híbridos ω B97XD, TPSSh, B3LYP, M062X e M11. Os conjuntos de funções de base 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ foram utilizados para avaliar a variação de entalpia de reação de dissociação do hidrogênio na ligação S-H nos sistemas orto-cloro-tiofenol, meta-cloro-tiofenol e para-cloro-tiofenol. Para descrever a reação de dissociação foi levada em consideração a mudança de estado de spin ao longo da reação fazendo uso da superfície de energia potencial nos estados singleto e tripleto. Os resultados mostraram que o método M11/6-31+G(d,p) pode ser adequado para descrever e prever o cruzamento intersistema, como também resultou numa boa descrição da variação de entalpia da reação. Foi calculado a diferença de densidade de spin no caminho de reação de dissociação em estudo, onde percebeu-se que o excesso de densidade de spin alfa está localizado no átomo de hidrogênio e no átomo de enxofre, assim a natureza do radical orto-cloro-tiofenol no produto da reação foi revelada.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, estado de spin, entalpia de reação, cruzamento intersistema.

ABSTRACT

In this work calculations were performed of Density Functional Theory with the functional ω B97XD, TPSSh, B3LYP, M062X and M11. The basis functions sets 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ were used to evaluate the variation of the enthalpy of hydrogen dissociation reaction at S-H bond in systems ortho-chloro-thiophenol, meta-chloro-thiophenol and para-chloro-thiophenol. To describe the dissociation reaction was taken into account the change of spin state throughout the reaction making use of the potential energy surface in the singlet and triplet state. The results showed that the M11/6-31+G(d,p) method may be suitable for describing and predicting cross-system intersection, as well as a good description of the enthalpy change of the reaction. The difference of spin density in the dissociation reaction pathway in the study was calculated, where it was perceived that the excess alpha spin density is located in the hydrogen atom and in the sulfur atom, thus the nature of the ortho-chloro-thiophenol radical in the reaction product was revealed.

Keywords: Density Functional Theory, spin state, enthalpy of reaction, intersystem intersection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de formação dos PCDT/TAs	13
Figura 2 – Estrutura dos tiofenóis clorados nas posições orto (a), meta (b) e para (c).....	15
Figura 3 – Gráfico de uma função STO modelado por uma combinação linear de três GTOs (STO-3G).....	36
Figura 4 – Desvios dos valores da variação de entalpia de reação entre alguns níveis de cálculo DFT e valor experimental para o sistema 2-CTP.....	42
Figura 5 – Curvas de energia potencial da reação de dissociação do 2-CTP.....	44
Figura 6 – Superfície de energia potencial no estado singlete e tripleto do 2-CTP.....	46
Figura 7 – Curvas de energia potencial da reação de dissociação no 3-CTP com os funcionais M062X e M11.....	47
Figura 8 – Curvas de energia potencial da reação de dissociação no 4-CTP com os funcionais M062X e M11.....	48
Figura 9 – Curva de energia potencial com a diferença de densidade de spin em quatro regiões da reação na superfície tripleto para os sistemas 2 (a), 3 (b) e 4-CTP (c).....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valor experimental e computacional (Funcional/6-31+G (d,p)) da entalpia de dissociação do H na ligação S-H [BDE(S-H) em kJ mol^{-1}] para Orto-, Para- e Meta- cloro tiofenol. DFT/6-31+G(d,p). DZ = cc-pVDZ; TZ = cc-pVTZ.....40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDE – Entalpia da Reação de Dissociação Homolítica

CNDO – Complete Neglect of Differential Overlap

CTPs – Chlorothiophenols

DFT – Density Functional Theory

GGA – Generalized Gradient Approximation

LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals

LDA – Local Density Approximation

PCDT/TAs – Polychlorinated Thianthrenes

PPGTO – Primitive Gaussian Type Orbitals

CGTO – Contracted Gaussian Type Orbitals

STO – Slater Type Orbitals

GTO – Gaussian Type Orbitals

2-CTP – Orto-Cloro-Tiofenol

3-CTP – Meta-Cloro-Tiofenol

4-CTP – Para-Cloro-Tiofenol

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Sistemas de estudo	12
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 MECÂNICA QUÂNTICA.....	17
3.2 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	18
3.3 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	19
3.4 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA.....	20
3.4.1 Método Hartree-Fock	20
3.4.2 Contribuição de Fock e Determinante de Slater.....	22
3.4.3 Método Hartree-Fock-Roothaan	23
3.5 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL	26
3.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	28
3.6.1 Hohenberg-Kohn	30
3.6.2 Equações de Kohn-Sham e o método autoconsistente.....	31
3.6.3 Aproximação da Densidade Local (LDA)	33
3.6.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	33
3.6.5 Funcionais Híbridos	34
3.7 CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE	35
4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO HIDROGÊNIO NA LIGAÇÃO S-H NOS SISTEMAS 2-CTP, 3-CTP E 4-CTP.....	43
6 CONCLUSÃO	51
PERSPECTIVAS	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sistemas de Estudo

O interesse pelo entendimento mais profundo da química do tiol (R-SH, onde R pode ser um grupo alquila ou arila) e do seu radical (R-S•) está relacionado aos seus diversos campos de atuação, dentre eles, destacam-se, as sínteses orgânicas, bioquímica e ciência ambiental (ALFASSI, 1999; CHATGILIALOGLU, ASMUS, 1990). Dentre as espécies moleculares derivadas do tiol, podem ser destacados o fenol e o tiofenol.

Com relação aos fenóis, há várias aplicações, por exemplo, como antioxidantes, na utilização da conservação de compostos orgânicos, organismos biológicos aeróbicos e produtos comerciais (RAPPOPORT, 2003). A sua reatividade é devido à presença do grupo (OH) e pela sua facilidade de sofrer transferência de hidrogênio ou elétrons para liberar o fenol radical (RAPPOPORT, 2003).

Semelhante à estrutura molecular dos fenóis, há os chamados tiofenóis, onde a diferença estrutural está na substituição do átomo de oxigênio do fenol pelo de enxofre, conferindo aos tiofenóis características com maior toxicidade. Assim como no radical fenol, a forma radicalar do tiofenol possui extrema importância, com aplicação no estudo da química atmosférica, bioquímica, síntese orgânica, e em indústrias de carvão e petróleo (CHANDRA, NAM, NGUYEN, 2003; DAR, ALTARAWNEH, DLUGOGORSKI, 2013).

Além da presença de enxofre, átomos de cloro ligados aos tiofenóis levam essa espécie a apresentarem propriedades tóxicas, podendo prejudicar a saúde humana e o meio ambiente (ALTARAWNEH, DAR, DLUGOGORSKI, 2012). No meio ambiente, a presença dessas substâncias, chamadas de cloro tiofenóis (do inglês, *chlorothiophenols* - CTPs), podem contaminar o meio aquático e prejudicar a saúde das pessoas, através da inalação, prejudicando a saúde dos olhos, membrana mucosa do trato respiratório, da pele, edema da garganta, espasmo bronquial e pneumonia química. Os CTPs também atuam como potentes precursores para a formação de análogos de enxofre (SHI *et al.*, 2012).

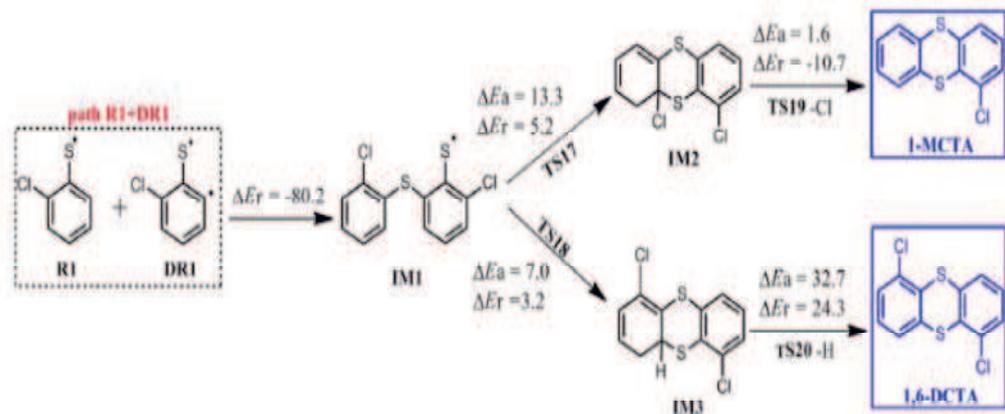
Devido a sua importância em diversas áreas supramencionadas, os CTPs recebem muita atenção pela comunidade científica para acumular parâmetros

termoquímicos confiáveis que possam servir como um passo importante para desenvolver uma visão da ocorrência, do destino ambiental e do comportamento de tiofenóis clorados em sistemas térmicos.

Na literatura há evidências que em fase gasosa a reação entre os CTPs e os radicais, por exemplo, $H\cdot$, $\cdot OH$ e $\cdot O(^3P)$ abundantes em sistemas termais e em combustão, constitui em uma etapa intermediária para a formação dos trianterenos clorados (do inglês, *polychlorinated thianthrenes* - PCDT/TAs), que são espécies que representam um grupo de potenciais poluentes orgânicos (YU, *et al.*, 2017).

Nesse trabalho realizado por Yu e colaboradores (2017) foi utilizada a molécula 2-clorotiofenol (2-CTP) para representar os CTPs. A reação investigada foi entre o 2-CTP e o hidrogênio radicalar, sendo essa última espécie um radical que irá reagir rapidamente com o hidrogênio ligado ao enxofre (CIPhS-H), produzindo o radical tiofenol (CIPhS \cdot) e a molécula de hidrogênio. Esses resultados computacionais mostraram a formação do radical tiofenol que atua como um intermediário fundamental na formação dos PCDT/TAs, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1: Reação de formação dos PCDT/TAs



Fonte: Yu *et al.* (2017).

Essa reação ocorre em três etapas. Na primeira etapa ocorre o acoplamento do enxofre com um elétron desemparelhado do radical 2-CTP (R1) ao carbono com um elétron desemparelhado do 2-CTP dirradicalar (DR1) para formação do intermediário 1 (IM1), esse intermediário passa por dois estados de transição, o (TS17) para formação do intermediário 2 (IM2) e o (TS18) para formação do

intermediário 3 (IM3), e na última etapa, ocorre a saída do Cl do (IM2) para estabilização do anel aromático e formação do produto 1-monoclorotrianteno (1-MCTA) e a saída do hidrogênio do (IM3) para estabilização do anel aromático e formação do produto 1,6-diclorotrianteno (1,6-DCTA).

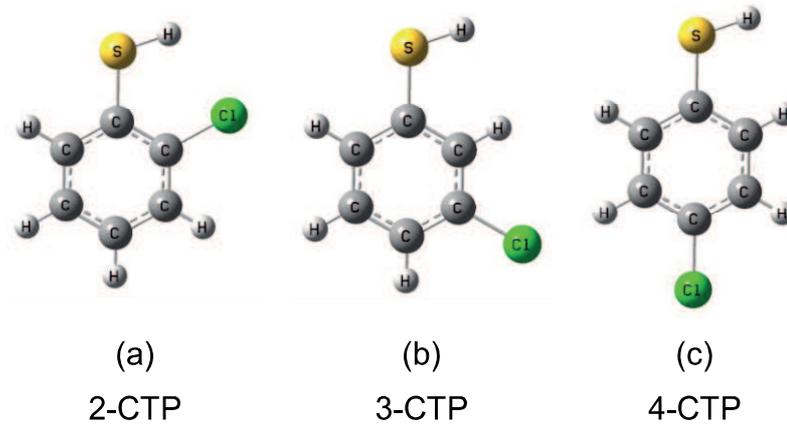
A respeito da reatividade dos tiofenóis, se sabe que a reação de dissociação do hidrogênio ligado ao enxofre (S–H) leva a formação do radical tiol, que é reconhecido pela sua atividade antioxidante e a magnitude dessa atividade é geralmente estimada pelo valor da variação da entalpia de dissociação homolítica da ligação S–H (CHANDRA, NAM, NGUYEN, 2003).

Embora se saiba que a saída do hidrogênio ligado ao enxofre do clorotiofenol ocorre a partir de uma reação homolítica, pouco se sabe sobre a mudança do estado de spin intrínseca à quebra da ligação S–H dessa espécie química, que por sua vez é fundamental para a formação do produto radical clorotiofenol. Nesse contexto, se faz necessário investigar acerca da mudança do estado de spin ao longo da reação de dissociação do hidrogênio, bem como o efeito do substituinte com relação ao átomo de cloro da molécula do clorotiofenol.

O uso de métodos computacionais de estrutura eletrônica é fundamental para encontrar a superfície de energia potencial da região onde a natureza radicalar do tiol é revelada, assim como também é possível explorar a relação da rotação do H ao redor da ligação C–S no tiofenol no estado fundamental e a região onde ocorre a mudança do estado de spin durante a reação de dissociação do H para o sistema 2-clorotiofenol (2-CTP), 3-clorotiofenol (3-CTP) e 4-clorotiofenol (4-CTP).

Portanto, este trabalho de mestrado, fazendo uso dos métodos de estrutura eletrônica, pretende dar um entendimento mais detalhado sobre a capacidade de haver a mudança na multiplicidade durante a reação em fase gasosa, conferindo essa mudança à capacidade intrínseca das espécies envolvidas na reação de dissociação do H. Para isso foram escolhidas três espécies químicas derivadas do tiofenol: *orto*, *meta* e *para* cloro tiofenol, cujas estruturas moleculares estão representadas na Figura 2.

Figura 2: Estrutura dos tiofenóis clorados nas posições orto (a), meta (b) e para (c).



Fonte: Própria (2018)

Os três derivados do tiofenol são nomeados como: 2-clorotiofenol (2-CTP), 3-clorotiofenol (3-CTP) e 4-clorotiofenol (4-CTP).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a reação de dissociação do hidrogênio ligado ao enxofre nos sistemas 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP no estado fundamental fazendo uso de cálculos de estrutura eletrônica.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a estrutura de mínimo dos sistemas 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP nos estados singleto e tripleto;
- Comparar os valores das entalpias de reação obtidos pelos diferentes funcionais e funções de base;
- Analisar o perfil da curva de energia potencial em função da dissociação do hidrogênio na ligação S-H para os sistemas 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP nos estados singleto e tripleto;
- Comparar o efeito da mudança da posição do Cl no tiofenol na linha de cruzamento intersistema ao longo da reação.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MECÂNICA QUÂNTICA

A mecânica quântica é um conjunto de teorias desenvolvidas para sistemas microscópicos, como por exemplo, partículas subatômicas. A primeira teoria que compõe a mecânica quântica foi publicada em 1900 por Max Planck. Posteriormente, com as contribuições de Einstein (1905), Niels Bohr (1913), Louis de Broglie (1924), entre outros físicos renomados, um conjunto de teorias foi estabelecida e denominada de mecânica quântica antiga (BATHISTA, NOGUEIRA, 2001).

A nova mecânica quântica surgiu com a contribuição de Heisenberg e sua mecânica quântica matricial em 1925 e em seguida, em 1926, Erwin Schrödinger apresentou a comunidade científica a sua mecânica quântica ondulatória usando como base a hipótese Louis de Broglie. Coube a Paul Dirac em 1926 a demonstração que as teorias de Heisenberg e Schrödinger convergiam aos mesmos resultados, isto é, conseguiam explicar fenômenos da natureza que a Física Clássica e o Eletromagnetismo foram incapazes de explicar. Com as contribuições de Debye, Pauli, Dirac, Max Born, além de outras contribuições, mais um conjunto de teorias se formou e passou a ser chamado de mecânica quântica moderna.

O desenvolvimento da mecânica quântica resultou em inúmeros prêmios Nobel de Física e Química, ultrapassando duas dezenas de cientistas laureados na Academia Real das Ciências da Suécia.

Apesar do avanço alcançado pela mecânica quântica moderna, ao poder explicar de forma satisfatória o átomo de hidrogênio entre outros fenômenos, a sua completa aplicação para sistemas com mais de um elétron apresentou-se como um problema a ser superado.

Nos tópicos seguintes serão apresentadas a Equação de Schrödinger e aproximações mecânico-quânticas que resultaram no surgimento da Química Quântica Computacional.

3.2 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger é fundamental para o estudo quântico de sistemas moleculares. A teoria quântica parte a princípio de um sistema microscópico onde é utilizada essa equação independente do tempo que pode ser representada, de forma simplificada, por:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda que descreve o sistema e E é a energia total do sistema.

O operador Hamiltoniano na Eq. 1 retorna o valor da energia total (E) do sistema. O mesmo se refere às contribuições energéticas do sistema, onde as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, a atração dos elétrons e núcleos e as repulsões intereletrônicas e internucleares são importantes nos cálculos quânticos do sistema (CRAMER, 2002). O Hamiltoniano tem forma não relativística:

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2)$$

onde:

$$T_N = \sum_{A=1}^N \frac{P_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (3)$$

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{M_e} \quad (4)$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

$$V_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (6)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

sendo, T_N , o operador de energia cinética dos núcleos, T_e o operador de energia cinética dos elétrons, V_{NN} , V_{Ne} , e V_{ee} os operadores de energia potencial de repulsão

núcleo-núcleo, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron, respectivamente. P_A e P_i correspondem aos operadores diferenciais de momento linear de núcleos e elétrons, respectivamente, Z_A a carga do núcleo A , R_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A , R_{AB} a distância entre o núcleo A e o núcleo B , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j , M_A a massa do núcleo A e M_e a massa do elétron.

3.3 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A equação de Schrödinger só é calculável para sistemas monoelétrônicos, como por exemplo, o átomo de hidrogênio e não possui solução analítica exata para sistemas multieletrônicos, devido ao termo de repulsão elétron-elétron (V_{ee}) presente na Eq. 2. Para resolver esse termo é necessária a utilização de aproximações (LEVINE, 2009).

A primeira aproximação utilizada pelos químicos quânticos computacionais é a de Born-Oppenheimer. Essa aproximação se refere ao fato do núcleo ser bem mais pesado do que os elétrons, podendo separar o movimento eletrônico do nuclear (CRAMER, 2002). Essa aproximação torna possível a fatoração da função de onda, sendo reescrita como:

$$\Psi(R, r) = \Phi_e(R, r) \Theta_N(R) \quad (8)$$

onde Φ_e é a função de onda associada à solução da parte eletrônica da Eq. 1 para um conjunto fixo de coordenadas nucleares R e Θ_N a função de onda associada aos movimentos nucleares. Desta forma, a equação de Schrödinger eletrônica pode ser separada em uma equação de onda eletrônica:

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e, \text{ sendo } H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (9)$$

e uma equação de onda nuclear:

$$H_N \Theta_N = E \Theta_N, \text{ sendo } H_N = T_N + E_{total}(R) \quad (10)$$

onde H_e e H_N correspondem aos hamiltonianos eletrônico e nuclear, respectivamente.

As equações da aproximação de Born-Oppenheimer permitem a definição de superfície de energia potencial. A parte nuclear da equação contribui na representação da geometria das moléculas, enquanto que a eletrônica contribui na determinação da superfície de energia potencial. A relação entre a energia eletrônica e a nuclear proporciona níveis moleculares de energia de vibração, rotacional e estado eletrônico e translacional (LEVINE, 2009).

Esta aproximação não consegue resolver a parte eletrônica da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos. Daí surge a necessidade de utilizar outras aproximações que ajudem a tentar resolver a parte eletrônica da equação.

3.4 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

3.4.1 Método Hartree-Fock

A parcela da repulsão elétron-elétron da Eq. 9 não possui solução analítica exata para sistemas multieletrônicos e uma forma de solucionar este problema é dividindo este termo em componentes monoelétrônicas. Sendo assim, a solução da Equação de Schrödinger para um sistema contendo n elétrons é dada por uma série de n equações semelhantes à Eq. 9, expressa por:

$$t_i + \sum_{A=1}^N V_{Ai} + V_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, i = 1, \dots, n \quad (11)$$

onde t_i é o operador de energia cinética do i -ésimo elétron, V_{Ai} o termo de atração de todos os N núcleos pelo i -ésimo elétron e V_i o operador de repulsão eletrônica efetiva do i -ésimo elétron. As funções φ_i , denominadas *orbitais*, correspondem a funções monoelétrônicas que descrevem o estado do i -ésimo elétron com energia ε_i .

A partir desse método, a energia eletrônica do sistema com n elétrons é expressa por:

$$E_e = \frac{\int \varphi_e^* H_e \varphi_e d\tau}{\int \varphi_e^* \varphi_e d\tau} \quad (12)$$

e a função de onda eletrônica φ_e é dada pelo produto de todas as funções monoelétrônicas:

$$\Phi_e(1, 2, \dots, n) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_{n-1}(n-1) \varphi_n(n) \quad (13)$$

A Eq. 13 representa o “produto de Hartree”, onde a função de onda para um elétron qualquer independe dos demais elétrons que compõem o sistema, sendo este método chamado de “modelo de partículas independentes”. Cada orbital é representado por uma função de onda que depende exclusivamente das coordenadas do elétron em estudo. Deve-se chamar a atenção para o fato de que cada orbital depende unicamente das coordenadas do respectivo elétron, de modo que:

$$\varphi_i(i) = \varphi_i(r_i) \quad (14)$$

Este modelo foi proposto por Douglas R. Hartree (HARTREE, 1928), onde considera o potencial médio efetivo como sendo proveniente da repulsão entre os elétrons. Hartree propôs que em um sistema possuindo dois elétrons, o primeiro elétron sofre ação de um campo médio consequente do segundo elétron, como mostra na Eq. 15 abaixo:

$$V_1 = \int \frac{\varphi_2^* \varphi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (15)$$

Para um sistema com n elétrons, a energia de repulsão do i -ésimo elétron em relação aos demais é dado por:

$$V_i = \int_{j \neq i}^n \frac{\varphi_j^* \varphi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (16)$$

A partir disto, a Eq. 9 é considerada como uma equação diferencial e passa a ser representada por n equações íntegro-diferenciais, da qual a resolução depende dos orbitais. Surge então a dificuldade em resolver a Eq. 11, uma vez que é necessário determinar as funções φ_i . Uma forma de determiná-las é através delas

mesmas. Este problema foi resolvido utilizando o método autoconsistente, como mostra a seguir.

- (i) Constrói-se o sistema com n Equações 11 a partir de um conjunto de funções φ_i aproximadas, denominadas “funções-tentativa”;
- (ii) Da resolução do sistema de Equações 11 obtém-se um novo conjunto de funções φ_i e suas respectivas energias ε_i , com as quais se determina a energia eletrônica E_e ;
- (iii) A partir do novo conjunto de funções φ_i constrói-se um novo sistema de Equações 11 e se repete a etapa (ii) até que a autoconsistência tenha sido atingida (ou até que um critério de exceção, como uma instabilidade numérica, interrompa o ciclo).

3.4.2 Contribuição de Fock e o Determinante de Slater

A função de onda do método de Hartree não inclui os princípios de indistinguibilidade das partículas e antissimetria da função de onda eletrônica (MONTE, VENTURA, 2011).

Nas equações representadas até o presente momento, as funções de onda referem-se apenas as coordenadas espaciais dos elétrons. Vladimir A. Fock propõe a inclusão do spin do elétron como uma coordenada adicional, representada por (ξ) , chamada de coordenada de spin. Assim, pode-se reescrever a função de onda da Eq. 13, na forma:

$$\Phi_e 1,2, \dots, n = \phi_1(X_1)\phi_2(X_2) \dots \phi_n(X_n), \phi_i(X_i) = \phi_i(r_i, \xi_i) \quad (17)$$

As funções ϕ são chamadas de *spin-orbitais*, que podem ser decompostos ao considerar que as coordenadas espaciais (X_n) sejam independentes das coordenadas do spin, como é representado na Eq. 18.

$$\phi(X_i) = \varphi_i(r_i) \omega(\xi_i) \quad (18)$$

onde, $\omega(\xi_i)$ é a função de spin.

Na condição de antissimetria, a função de onda eletrônica Φ_e deve mudar de sinal quando forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons que compõem o sistema, na forma:

$$\Phi_e 1,2, \dots, i, j, \dots n = - \Phi_e 1,2, \dots, j, i, \dots n \quad (19)$$

Uma forma simples para construção de funções de onda antissimétricas e a inclusão da indistinguibilidade dos elétrons é a utilização de determinantes do tipo:

$$\Phi_e X_1, X_2, \dots, X_n = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_2(X_1) & \dots & \phi_n(X_1) \\ \phi_1(X_2) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_n(X_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(X_n) & \phi_2(X_n) & \dots & \phi_n(X_n) \end{vmatrix} \quad (20)$$

O termo $(1/n!)$ é o fator de normalização. A antissimetria é alcançada através da representação da função de onda em forma de determinante. A mudança de duas coordenadas dos spins-orbitais consiste em trocar duas linhas do determinante, como consequência da troca de sinal do valor do determinante. Além disso, satisfaz o Princípio da Exclusão de Pauli, onde dois elétrons não podem ocupar o mesmo conjunto de spin-orbitais, gerando no determinando duas filas iguais, o que tornaria o determinante (função de onda) nulo.

No entanto, os spins-orbitais podem ser fatorados levando em consideração que as coordenadas espaciais são independentes das coordenadas de spin, daí, pode-se escrever:

$$\varphi_i X_i, Y_i, Z_i, \xi_i = \phi_i(X_i, Y_i, Z_i)\varpi(\xi) \quad (21)$$

Com as contribuições de Fock e Slater, o método resultante foi denominado método de Hartree-Fock.

3.4.3 Método Hartree-Fock-Roothaan

O método Hartree-Fock era limitado para átomos. As equações propostas nesse método podiam ser resolvidas apenas para sistema atômico. Roothaan, em 1951, sugeriu algumas alterações no método Hartree-Fock no intuito de explicar sistemas moleculares.

Roothaan sugeriu combinar orbitais atômicos, que são funções aproximadas, para construir orbitais moleculares, no intuito de resolver o problema de sistemas multieletrônicos.

Este método é chamado de “Combinação Linear de Orbitais Atômicos” (LCAO, do inglês “*Linear Combination of Atomic Orbitals*”) e utiliza equações de Hartree-Fock. Roothaan, a princípio, considerou que um orbital atômico ou molecular φ_i pode ser escrito através da expansão:

$$\varphi_i = \sum_k^m C_{ki} \chi_k \quad (22)$$

onde C_{ki} corresponde aos coeficientes da expansão dos orbitais φ_i , obtidos a partir da combinação de m funções de base χ_k previamente escolhidas. Cada orbital atômico ou molecular terá seu próprio conjunto de coeficientes, que apresentará as propriedades características daquele orbital.

Para simplificar a notação, a Eq.11 pode ser reescrita através de:

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (23)$$

onde F é o operador de Fock. A partir da Eq. 23, notamos que, para cada orbital atômico ou molecular, tem-se uma equação de autovalor. Substituindo-se a Eq. 22 na 23, temos que:

$$F \sum_k C_{ki} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k C_{ki} \chi_k \quad (24)$$

Nessa equação, são conhecidas apenas as funções χ_k e o operador inicial de Fock. No intuito de resolver essa equação, faz-se necessário determinar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais ocupados e suas energias. Supondo-se que exista um conjunto de m funções do tipo χ , começa-se o processo de resolução através da multiplicação da Eq. 24 por cada uma das funções χ_l e integra-se sobre todo o espaço de variáveis. Isto criará um conjunto de m equações do tipo:

$$\chi_l F \sum_k^m C_{ki} \chi_k d\tau = \chi_l \varepsilon_i \sum_k^m C_{ki} \chi_k d\tau \quad (25)$$

sendo assim, a Eq. 25 pode ser escrita como:

$$\sum_k^m C_{ki} (\chi_l F \chi_k d_\tau) = \varepsilon_i \sum_k^m C_{ki} (\chi_l \chi_k d_\tau) \quad (26)$$

ou, empregando-se uma notação matricial para as integrais entre parênteses, tem-se:

$$\sum_k^m F_{lk} C_{ki} = \sum_k^m S_{lk} C_{ki} \varepsilon_i \quad (27)$$

onde:

$$F_{lk} = \int \chi_l F \chi_k d_\tau \quad (28)$$

e

$$S_{lk} = \int \chi_l \chi_k d_\tau \quad (29)$$

O elemento de matriz F_{lk} corresponde à integral de energia empregando as funções χ_l e χ_k e o elemento S_{lk} corresponde à chamada “integral de recobrimento”, que corresponde a uma medida da sobreposição das funções χ_l e χ_k .

A Eq. 27 pode ainda ser escrita da seguinte forma:

$$\sum_k^m (F_{lk} - S_{lk} \varepsilon_i) C_{ki} = 0 \quad (30)$$

A Eq. 30 implica em um sistema de n equações, em que, para a determinação dos coeficientes C_{ki} para a obtenção da solução não-trivial, impõe-se a seguinte condição:

$$(F_{lk} - S_{lk} \varepsilon_i) = 0 \quad (31)$$

Dessa maneira, encontram-se as raízes do determinante e, substituindo-se estes valores na Eq. 30, obtêm-se os coeficientes da combinação linear do respectivo orbital molecular. Uma vez que o operador de Fock e, conseqüentemente, os elementos F_{lk} da Eq. 31 dependem da função de onda. Utiliza-se um

procedimento autoconsistente para obter o melhor conjunto de coeficientes para os orbitais.

A Eq. 27 pode ser expressa de uma maneira computacionalmente mais conveniente, como:

$$FC = SC\varepsilon \quad (32)$$

Esta equação apresenta as características que permitem a aplicação de técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos orbitais moleculares.

3.5 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

Desde a construção do primeiro computador, pesquisadores utilizam esse recurso para processamento de informações. Na década de 60, pesquisadores buscavam o desenvolvimento de programas computacionais para resolver o método Hartree-Fock no intuito de estudar o comportamento eletrônico em átomos e moléculas. Nesta perspectiva, a química quântica computacional tem início com a contribuição do americano Jonh A. Pople, que ganhou o prêmio Nobel de química junto com Walter Kohn, pelo desenvolvimento de programas computacionais (FREITAS, 1999). Pople e colaboradores desenvolveram o primeiro programa computacional denominado de CNDO (do inglês, *Complete Neglect of Differential Overlap*), que foi distribuído para vários pesquisadores da área (POPLE, SANTRY, SEGAL, 1965). O CNDO foi mundialmente utilizado entre a década de 60 e início de 70. A partir disto, a química quântica computacional foi se popularizando e se destacando no meio científico (FREITAS, 1999).

Na década de 70, são distribuídos para pesquisadores da área, o programa Gaussian-70. Esse programa computacional foi desenvolvido por Pople e colaboradores para calcular propriedades moleculares, reproduzindo resultados concordantes com experimentais (FREITAS, 1999).

A química computacional vem se destacando e, deste modo, conquistando seu espaço entre os métodos que estudam os fenômenos químicos, isto devido ao avanço de teorias quânticas e da área computacional (LEAL, NETO, 2010).

A química quântica computacional é utilizada para resolver problemas químicos através da obtenção de resultados determinados por meio de métodos teóricos (JENSEN, 2007). A partir de 1960 a química computacional possibilitou a realização de cálculos anteriormente considerados impossíveis (HOLLAUER, 2007).

A química quântica computacional conquistou grande progresso nessas últimas décadas. A fama de diversos modelos químico-quânticos se deve ao desenvolvimento de novos métodos computacionais. Além da adição do poder computacional e do baixo custo de computadores são alguns fatores importantes para esse crescimento. Daí, muitas ideias da química moderna resultaram da junção entre técnicas experimentais e cálculos teóricos. A química quântica se tornou uma área de interesse multidisciplinar, tendo contribuído na aplicação em diferentes áreas da ciência (VESSECCHI *et al.*, 2008).

A mecânica molecular baseia-se na utilização de leis da física clássica e resultados de propriedades químicas e fornecem resultados confiáveis de geometria molecular e de outras propriedades provenientes de experimentos químicos ou de abordagem teórica, podendo ser obtidos através de métodos de mecânica molecular, mecânico quântico e pela Teoria do Funcional da Densidade (LEAL, NETO, 2010).

Os métodos teóricos podem ser do tipo *ab initio*, semiempírico (STEWART, 1989) e DFT. Os métodos *ab initio* que significa “desde o início”, usam soluções que são obtidas com a resolução de todas as equações e sem referência a outros resultados. Os métodos semiempíricos usam simplificações baseadas em resultados experimentais. A DFT é utilizada para determinar a energia do sistema através da densidade eletrônica, como serão vistas mais adiante nesse trabalho de mestrado.

O desenvolvimento substancial da química computacional nos últimos anos tornou os cálculos de mecânica quântica uma ferramenta rica que visa contribuir para resolução de vários problemas no estudo da química. As interpretações dos resultados obtidos em estudos experimentais podem ser simplificadas significativamente através de métodos computacionais, sendo possível utilizar um nível de exatidão adequado para estudar propriedades de alguns sistemas desejados (LUCENA JÚNIOR, 2008).

3.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) a entidade básica utilizada para calcular a equação de Schrödinger é a densidade eletrônica $\rho(r)$, um observável mecânico-quântico que descreve a distribuição da densidade de probabilidade para uma molécula, e que permite uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva (MORGON, CUSTÓDIO, 1995). Esse modelo aborda que para um sistema onde exista n elétrons, $\rho(r)$ simboliza a densidade total de elétrons em determinado ponto r do espaço e a energia eletrônica do estado fundamental $E_e^{(0)}$ é um funcional da densidade, ou seja, $E_e^{(0)} = E[\rho(r)]$ (FREITAS, 1999).

Drude em 1900 aplicou pela primeira vez o uso da densidade eletrônica no estudo de propriedades físicas. Após primeira aplicação dessa propriedade, surge à primeira teoria para investigação da condução térmica e elétrica em metais, chamada de Teoria de Drude. Essa teoria foi proposta para descrever o movimento eletrônico na superfície de um metal. Em seguida, Sommerfeld utiliza a estatística de Maxwell-Boltzmann para encontrar a função de distribuição das velocidades dos elétrons na superfície de um metal através da Teoria de Drude (DUARTE, 2001).

Em 1927, Thomas e Fermi desenvolveram o primeiro modelo DFT fundamentado na Mecânica Quântica. Nesse modelo, a densidade eletrônica é obtida ao considerar um gás uniforme de elétrons. Sendo assim, em um sistema contendo n elétrons presentes em um volume (V), um gás uniforme de elétrons pode ser definido como sendo aquele no qual, no limite quando $n \rightarrow \infty$ e $V \rightarrow \infty$, a densidade eletrônica $\rho = n / V$ permanece constante. A partir dessas considerações, a densidade pode ajudar a simplificar a resolução de sistemas multieletrônicos. Nesse modelo, sabe-se que a energia total do sistema é descrita como um funcional da densidade do sistema, onde as contribuições de energia cinética e potencial são desacopladas, como mostrado abaixo:

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] \quad (33)$$

onde $T_{TF} \rho$ é a energia cinética de Thomas-Fermi, $E_{ne} \rho$ é a energia potencial de atração núcleo-elétron e $J \rho$ é a energia potencial de repulsão elétron-elétron.

Cada termo da Eq. 33 é um funcional de densidade e são representados da seguinte forma:

$$T_{TF} \rho = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (34)$$

$$E_{ne} \rho = - \int_a^r \frac{Z_a \rho}{R_a - r} dr \quad (35)$$

$$J \rho = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} dr dr' \quad (36)$$

onde a constante C_F é dada por $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$

Esse modelo contribuiu para determinação da energia de um átomo através do funcional de energia cinética, onde combina-se com expressões clássicas para atração elétron-núcleo e a repulsão elétron-elétron, onde os mesmos são funcionais da densidade eletrônica.

O modelo Thomas-Fermi contribuiu bastante para o desenvolvimento do DFT, mas o mesmo apresenta dois problemas que interferiam nos resultados como mostrado nos itens abaixo:

- I. A expressão para o funcional da energia cinética é bastante aproximada, dado que considera uma distribuição uniforme de elétrons;
- II. O modelo não considera o termo de troca no potencial de repulsão elétron-elétron.

O problema do item II foi resolvido em 1930 por Dirac (JENSEN, 2007) ao considerar o termo de troca que tem forma:

$$K_D \rho = - C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (37)$$

onde $C_X = \frac{3}{4} \frac{3}{\pi}^{1/3}$ é uma constante.

Sendo assim, temos que o modelo DFT de Thomas-Fermi-Dirac pode ser representado por:

$$E_{TFD} \rho = T_{TF} \rho + E_{ne} \rho + J \rho + K_D \rho \quad (38)$$

Slater, na década de 50, propôs modificações no termo de troca, na tentativa de melhorar a descrição do potencial de repulsão elétron-elétron, na forma:

$$K_S \rho = - \frac{9\alpha}{8} \frac{3}{\pi} \int \rho^4(r) dr \quad (39)$$

sendo $\alpha=1$.

Esses modelos representados até o presente momento não foram suficientes para explicar a dependência direta de $\rho(r)$ com o Hamiltoniano eletrônico e com a energia eletrônica do sistema, quanticamente falando. Além disso, não existia nenhuma forma de determinar $\rho(r)$ para moléculas.

3.6.1 Hohenberg-Kohn

A teoria DFT foi provada em 1964 por Hohenberg-Kohn onde eles propuseram os seguintes teoremas:

1º. Teorema da Existência – Existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica e as posições nucleares, ou seja, o potencial externo. Assim, o Hamiltoniano e, conseqüentemente, todas as propriedades derivadas deste podem ser obtidas a partir da densidade eletrônica. O potencial externo e o número de elétrons determinam o hamiltoniano do sistema e as propriedades moleculares do estado fundamental são descritas por funcionais da densidade eletrônica.

2º. Teorema Variacional – Semelhante ao que acontece com os orbitais moleculares para a função de onda, o funcional da densidade também pode ser obtido pelo método variacional. Neste procedimento, a partir da densidade eletrônica aproximada pode-se determinar o Hamiltoniano correspondente (1º Teorema) e usar este para obter a energia pela Equação de Schrödinger. As funções da densidade eletrônica que conduzem à menor energia serão as mais corretas.

Para um sistema com um dado potencial externo $V_{ext}(r)$ e densidade eletrônica $\rho(r)$, a energia eletrônica funcional para o estado fundamental é dada por:

$$E_e^{(0)} = E \rho = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad (40)$$

onde F , denominado “funcional universal de ρ ”. Um funcional independente do potencial externo foi definido por Hohenberg-Kohn como:

$$F[\rho] = \int \Phi_e T + V_e \Psi \quad (41)$$

pois T e V_e aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos. Para os valores corretos de $\rho(r)$, $E(\rho)$ representa a energia eletrônica do estado fundamental $E_e^{(0)}$.

3.6.2 Equações de Kohn-Sham e o Método Autoconsistente

As equações descritas até o presente momento não são suficientes para resolver o problema eletrônico. Daí a DFT não apresenta vantagem em relação ao método de Hartree-Fock, pois ainda é preciso conhecer uma função de onda para determinar melhores resultados para $\rho(r)$. Surge então, para resolver este problema, a proposta de Kohn e Sham, de usar funcionais aproximados para obter a energia eletrônica a partir de diversas contribuições como representado pela equação abaixo:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (42)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons não-interagentes, $V_{ne}[\rho]$ o potencial externo, $V_{ee}[\rho]$ o potencial de repulsão elétron-elétron e $E^{XC}[\rho]$ chamada de “energia de troca e correlação”.

A energia de troca e correlação pode ser desacoplada em um termo de troca, $E^X[\rho]$, isto devido a antissimetria da função de onda eletrônica, e um termo de correlação, $E^C[\rho]$, devido ao movimento de correlação dos elétrons.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn é utilizado para obter um conjunto de orbitais φ^{KS} , que minimizem a energia $E[\rho]$ de acordo com a equação:

$$h_i^{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (43)$$

onde h_i^{KS} é o operador de um elétron de Kohn-Sham, descrito como:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{r_i - r_k} + \frac{\rho(r')}{r_i - r'} dr' + V^{XC} \quad (44)$$

sendo $V^{XC} = \frac{\delta E^{XC}}{\delta \rho}$. Uma vez conhecido E^{XC} , V^{XC} , pode facilmente ser obtido.

Os orbitais φ_i^{KS} , denominados “orbitais de Kohn-Sham”, podem ser definidos por um procedimento análogo ao adotado no método de Hartree-Fock, a partir da introdução de um conjunto de m funções de base e da resolução da equação secular:

$$\sum_{\nu}^N K_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \varepsilon_i c_{\nu i} = 0 \quad \Rightarrow \quad K_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \varepsilon_i = 0 \quad (45)$$

onde $K_{\mu\nu}$ corresponde aos elementos de matriz associados ao operador de Kohn-Sham, sendo N o tamanho da base.

Os orbitais de Kohn-Sham foram fundamentais para a teoria DFT, tornando possível o cálculo da densidade eletrônica através de um procedimento autoconsistente. Esse procedimento inicia através da densidade eletrônica (ρ), no qual o sistema molecular pode ser determinado sobre a sobreposição das densidades eletrônicas dos átomos que compõem o sistema. A densidade aproximada é fixada durante a iteração, para obter E^{XC} e V^{XC} . Este método permite que as equações de Kohn-Sham sejam resolvidas, obtendo-se um conjunto inicial de orbitais φ_i^{KS} , que é usado para calcular a densidade. Todo o processo é repetido até que a densidade e a energia de troca e correlação satisfaçam os critérios de convergência previamente escolhidos.

Para determinar as equações de Kohn-Sham, é necessário que saibamos o termo de troca e correlação, E^{XC} . A partir disto, faz-se necessário a utilização de outras aproximações para determinar o termo de troca e correlação, como por exemplo, o LDA e GGA que será descrito a seguir.

3.6.3 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) assume que a energia de troca e correlação pode ser determinada através da densidade em um determinado ponto na posição espacial do sistema. Desta forma, teremos que:

$$E_{LDA}^{XC} \rho = \int \rho(r) \epsilon^{XC} dr \quad (46)$$

onde ϵ^{XC} é a energia de troca e correlação para um gás uniforme de elétrons de densidade ρ .

Nesse método a energia de correlação é obtida utilizando um modelo de um gás de elétrons uniforme e reproduzem muito bem o comportamento químico do sistema. Porém, a limitação desse método está na não uniformidade da densidade eletrônica em sistemas moleculares e uma das formas de solucionar esse problema é a inclusão de gradientes da densidade.

3.6.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Outra aproximação para resolver o problema do termo de troca e correlação é a Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*, GGA) e fazem parte da classe dos métodos não-locais. Essa aproximação visa melhorar o modelo LDA considerando um gás de elétrons não uniforme. Esse método consiste em deixar a energia de troca e correlação dependente não somente da densidade eletrônica, mas também da derivada da densidade.

Existem várias aproximações baseadas na GGA propostas por diferentes autores (Perdew 1985; Perdew e Yue 1986, Lee, Yang e Parr 1988; Perdew e Wang 1991), que usam formas empíricas para incluir o gradiente, $\nabla(\rho(\mathbf{r}))$, no modelo de gás de elétrons.

Uma expressão geral para o termo de troca na aproximação GGA é:

$$E_{GGA}^X \rho = E_{LDA}^X - \int_{\sigma} F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^4 r dr \quad (47)$$

onde σ representa a densidade de spin e $S_{\sigma} = \nabla \rho / \rho_{\sigma}^{4/3}$. As diferentes formas de descrever o termo $F(s_{\sigma})$ originam diferentes métodos DFT. Por exemplo:

$$F^{B88} = \frac{\beta s_{\sigma}}{1 + 6\beta s_{\sigma} \text{sen } h^{-1}(s_{\sigma})} \quad \text{Becke (1998)}$$

$$F^{P86} = 1 + 1,29X^2 + 14X^4 + 0,2X^6 \quad (15), \quad X = \frac{S_{\sigma}}{24\pi^2} \quad \text{Perdew (1986)}$$

3.6.5 Funcionais Híbridos

Dentre as classes de funcionais existentes, os funcionais híbridos são os mais utilizados em cálculos químicos quânticos. Esses funcionais são determinados a partir da mistura do termo de troca e correlação do funcional puro e do termo de troca a partir do método de Hartree-Fock, como pode ser visto na Eq. 48.

$$E_{XC}^{\text{híbrido}} = 1 - a E_{XC}^{DFT} + a E_{XC}^{HF} \quad (48)$$

Um dos funcionais híbridos mais utilizados é o B3LYP (BECKE, de três parâmetros, LEE-YANG-PARR, 1993) no qual o termo de energia de troca e correlação é dado pela Eq. 49.

$$E_{B3LYP}^{XC} = 1 - a E_{LDA}^X + a E_{HF}^X + b E_{BB8}^X + (1 - c) E_{VWN3}^C + c E_{LYP}^C, \quad (49)$$

onde as letras a, b e c são parâmetros empíricos.

Após o desenvolvimento de funcionais híbridos, surgiram os funcionais meta-GGAs utilizados para obter funcionais mais precisos e usa a derivada de segunda ordem ($|\nabla \psi_i(r)|^2$), chamada de laplaciano. A densidade de energia cinética é dada pela Eq. 50.

$$\tau(r) = \sum_i^{\text{ocupado}} \frac{1}{2} |\nabla \psi_i(r)|^2 \quad (50)$$

3.7 CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE

Os orbitais moleculares do método Hartree-Fock-Roothaan e de Kohn-Sham são representados por funções matemáticas chamadas de conjuntos de funções de bases. Existem vários tipos de funções de base, como por exemplo, as de Pople, Dunning e Ahlrichs (KRISHNAN, *et al.*, 1980; DUNNING, HAY, 1977; SCHÄFER, HORN, AHLRICH, 1992).

Existem dois tipos de funções de bases em cálculos de estrutura eletrônica, Slater e Gaussianas (JENSEN, 2007).

As funções de Slater (STO) (do inglês “*Slater Type Orbitals*”) podem ser escritas como na Eq. 51, na forma de coordenadas cartesianas.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(X,Y,Z) = N Y_{l,m}(Y,Z) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (51)$$

O N da Eq. 51 é a constante de normalização, $Y_{l,m}$ são funções dos harmônicos esféricos, n o número quântico principal, l o número quântico de momento angular e m o número quântico da componente do momento angular sobre o eixo z .

As funções Gaussianas (GTO) (do inglês “*Gaussian Type Orbitals*”) podem ser expressas em coordenadas cartesianas como na Eq. 52.

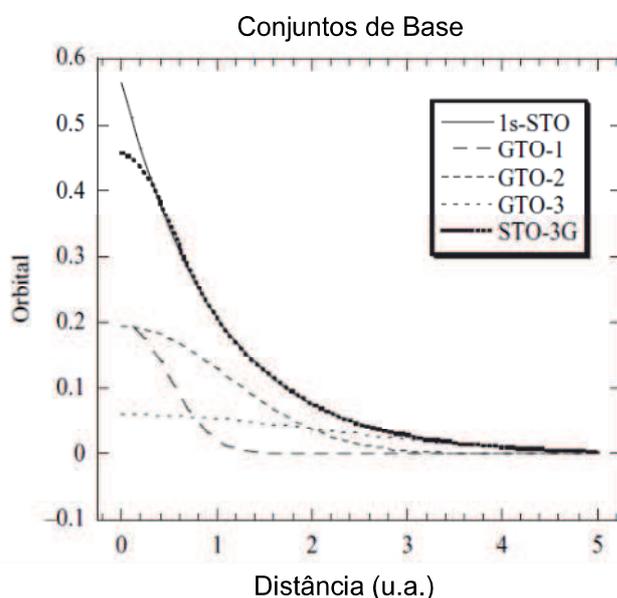
$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(X,Y,Z) = N X^{l_x} Y^{l_y} Z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (52)$$

O termo r^2 na função GTO condiciona a não aplicação das mesmas para interpretação de sistemas físicos. Isso porque para sistemas atômicos é necessário que na origem dos eixos coordenados a função tenda a zero, já que no núcleo do átomo a densidade eletrônica é nula e tais funções devem representar sistemas eletrônicos. A função do tipo STO, ao contrário, representa satisfatoriamente sistemas físicos, como por exemplo, a ausência de elétrons na região do núcleo do átomo, já que a mesma tem comportamento assintótico em um dos eixos coordenados. Outro problema é que o GTO cai muito rapidamente longe do núcleo em comparação com uma STO, e a “cauda” da função de onda é conseqüentemente mal representada. Tanto STOs como GTOs podem ser escolhidos para formar uma base completa, mas as considerações acima indicam que são necessários mais GTOs para alcançar uma certa precisão em comparação com STOs.

Além do exposto, o uso das funções STOs dificulta a resolução de equações inerentes ao sistema em estudo por ser necessário resolver integrais de quatro centros. Ao contrário, as GTOs permitem uma solução das integrais de forma simplificada, transformando integrais de quatro centros e duas integrais de dois centros, isso usando critérios de simetria.

Portanto, para aproveitar as características positivas das funções STOs e GTOS, é utilizado um conjunto de GTOs com a finalidade de convergir esse conjunto a uma representação aproximada de uma STO. Assim, uma diretriz com essa finalidade diz que três GTOs em conjunto resultam numa função que se aproxima de uma STO, como pode ser observado na Figura 3 (JENSEN, 2007). Cada GTO usada nessa união é chamada de função primitiva (PPGTO, do inglês, *Primitive Gaussian Type Orbitals*) e a união de várias GTO é chamado de GTO contraída (CGTO, do inglês *Contracted Gaussian Type Orbitals*).

Figura 3: Gráfico de uma função STO modelado por uma combinação linear de três GTOs (STO-3G)



Fonte: Jensen (2007)

Existem vários tipos de funções de base, como por exemplo, as de Pople (1986) e Dunning (1977).

As funções de base de Pople são baseadas na aproximação GTO, como exemplo, a base 6-31+G** ou 6-31+G(d,p), onde descreve os orbitais de caroço pela contração de seis gaussianas primitivas e os orbitais de valência, com três para parte contraída e uma gaussiana para difusa. Na base de Pople, o símbolo “+” denota o uso de funções difusas e o “**” refere-se à inclusão de função de polarização (KRISHNAN, 1980).

As funções de Dunning são chamadas de “consistente com a correlação” (cc, do inglês, *correlation consistente*), como exemplo, cc-pVDZ, que significa consistente com a correlação e a valência polarizada duplo zeta. A inclusão da função difusa se faz com acrescentando a parcela “aug” que significa aumentada (do inglês *augmented*).

4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Neste trabalho de mestrado, os cálculos foram realizados em um cluster de computadores com o seguinte recurso computacional:

- 1 CPU com 02 processadores AMD Opteron 6344, cada processador possui 12 núcleos (24 núcleos total), 08 pentes de 8 GB de memória RAM (64 GB de memória RAM total) e 8 HDD's de 2 TB (6 HDDs de 2 TB em RAID 5 e 2 HDDs de 2 TB em RAID 0).

Inicialmente foram construídas as moléculas 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP no programa de visualização Gaussview versão 5.0. Em seguida, foram realizados cálculos de otimização de todas as moléculas no programa Gaussian 09, versão D.01 (FRISCH, *et. al.*, 2009), utilizando os funcionais DFT ω B97XD, TPSSh, M062X, B3LYP e M11 e as funções de base 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p) cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ sendo que as últimas quatro funções de bases foram utilizadas apenas com o funcional M11. Para confirmar que a estrutura otimizada corresponde a estrutura de mínimo, foi feito um cálculo de frequência para cada espécie e verificado se não há nenhuma frequência imaginária.

Para detectar o cruzamento intersistema, vários cálculos de varredura ao longo da coordenada S-H nos tiofenóis clorados foram realizados, tanto na superfície de energia potencial do estado singleto como do estado tripleto. Para o sistema com camada aberta (estado tripleto) foi utilizada a função de onda não restrita. Devido a difícil convergência das geometrias no estado tripleto ao longo da reação, foi utilizada a palavra chave scf=qc na linha de comando do input.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o estudo da reação de dissociação do hidrogênio nos sistemas 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP, inicialmente foi analisado o valor da entalpia de reação experimental em relação ao valor calculado pelos métodos de estrutura eletrônica. Para isso, foram escolhidos vários funcionais bem como funções de base com o objetivo de encontrar o melhor funcional e função de base para descrever a entalpia de reação dos três sistemas estudados nesse trabalho.

Para o 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP, o valor experimental da entalpia de reação da dissociação do hidrogênio foi obtido por Bordwell e colaboradores (BORDWELL *et al.*, 1994), como é apresentado na Tabela 1. Bordwell e colaboradores (1994) desenvolveram a Eq. 53 para estimar a entalpia da reação de dissociação homolítica (BDE) de várias espécies orgânicas em fase gasosa, dentre elas, o 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP. Essa equação empírica trata de uma relação direta da BDE com a constante de equilíbrio de acidez e o potencial de oxidação do ânion conjugado, onde $C = 73,3$ kcal/mol.

$$\text{BDE} = 1,37pK_{HA} + 23,1E_{OX} A^- + C \quad (53)$$

Além disso, com base nesses valores, pode ser observado que a mudança da posição do cloro no anel benzeno influenciará nos valores de entalpia mais da posição 3 para 4, do que da posição 2 para 3.

Tabela 1: Valor experimental e teórico (Funcional/6-31+G(d,p)) da entalpia de dissociação do H na ligação S-H [BDE(S-H) em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] para os sistemas 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP. DFT/6-31+G(d,p). BSI = 6-311++G(d,p); DZ = cc-pVDZ; TZ = cc-pVTZ. Valor experimental da referência (BORDWELL *et al.*, 1994).

	2-CTP		3-CTP		4-CTP	
	ΔH_r°	ΔG_r°	ΔH_r°	ΔG_r°	ΔH_r°	ΔG_r°
Experimental	335,0	-	335,1	-	331,4	-
ω B97XD	357,7	327,6	324,5	294,4	320,0	292,2
ω B97XD/BSI	361,2	325,0	326,2	296,8	321,2	291,9
TPSSh	329,0	329,0	323,5	330,9	317,9	288,2
TPSSh/BSI	360,4	327,1	365,2	329,4	320,2	287,5
M062X	333,6	324,2	326,9	327,2	322,1	292,4
M062X/BSI	355,9	323,7	362,0	326,2	325,2	293,4
B3LYP	322,4	293,6	316,9	288,8	311,7	283,7
B3LYP/BSI	353,5	322,4	356,1	326,0	313,8	284,6
M11	335,0	303,5	330,6	300,2	326,8	296,4
M11/BSI	328,6	300,5	327,4	296,9	323,4	292,7
M11/DZ	328,5	297,3	324,6	294,1	320,6	290,5
M11/aug-DZ	331,0	299,9	327,3	296,1	323,1	291,5
M11/aug-TZ	358,8	309,1	353,8	305,8	349,0	299,3

Fonte: Própria (2018)

Além do valor experimental da entalpia de reação da dissociação observados na Tabela 1, também é apresentado os valores dessa propriedade obtidos com os métodos de estrutura eletrônica realizados nesse trabalho de dissertação. Dentre os funcionais utilizados, o M11 com a função de base 6-31+G(d,p) forneceu melhores resultados relativos aos valores experimentais, tanto para o sistema 2-CTP como para o 3-CTP e o 4-CTP, com o desvio de 4,5 e 4,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o 3-CTP e 4-CTP, respectivamente, em relação ao valor experimental. Com relação à escolha da função de base, uma vez que o funcional M11 com a base 6-31+G(d,p) mostrou resultados em boa concordância com os valores da entalpia da reação experimental, esse funcional foi utilizado para analisar o efeito da base. Para confirmar que a função de base 6-31+G(d,p) em combinação com o

funcional M11 fornece melhores valores da entalpia de reação, foram escolhidas as seguintes bases: 6-311++G(d,p) (BSI), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ.

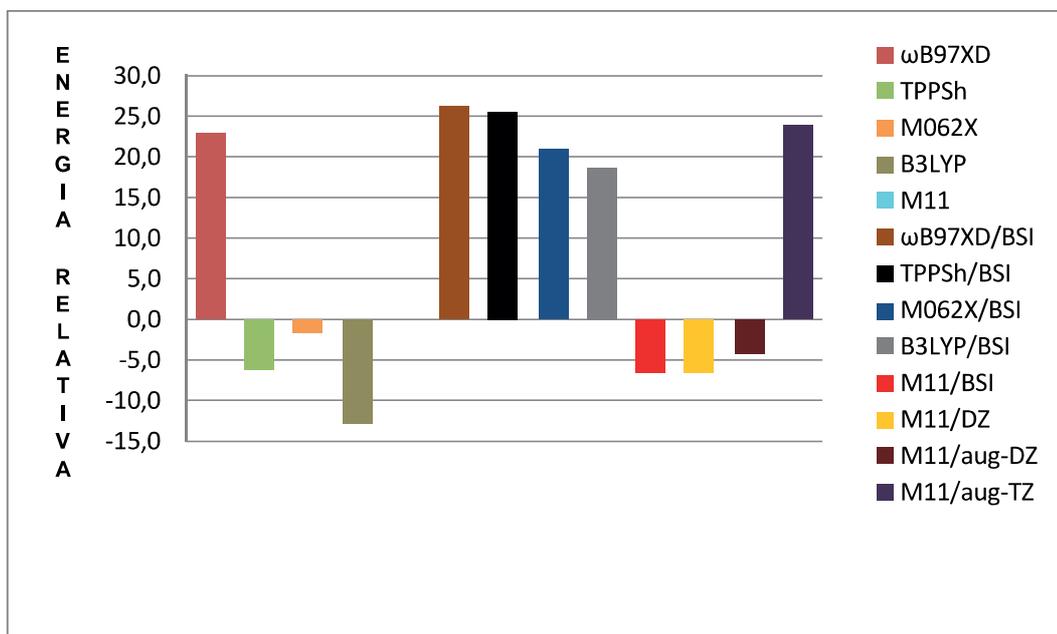
A utilização de funções de base que exigem um maior tempo computacional tem por objetivo melhorar a descrição do valor da variação da entalpia de dissociação dos sistemas 3-CTP e 4-CTP pelo funcional M11 quando comparados com o valor experimental dos sistemas em estudo (ver Tabela 1). A partir dos resultados obtidos com os diferentes conjuntos de funções de base, pode ser destacado que houve uma diferença de $\sim 4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ na variação de entalpia da reação da dissociação do H entre os sistemas 3-CTP e 4-CTP, tanto para o M11/6-31+G(d,p) como para o M11/6-311++G(d,p). Entre o 2-CTP e o 4-CTP, a diferença da variação de entalpia de reação relativos a estes dois sistemas foi de $\sim 5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o M11/6-311++G(d,p) e $8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o M11/6-31+G(d,p). Com relação aos sistemas 2-CTP e 3-CTP, embora a função de base 6-311++G(d,p) tenha uma melhor descrição da tendência na diferença de entalpia de reação ($\sim 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) em relação a diferença experimental ($\sim 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), a função de base 6-31+G(d,p) apresenta os valores absolutos da entalpia de reação mais próximos do valor experimental.

Na Tabela 1, percebe-se que a variação de energia de Gibbs diminui com a mudança da posição do cloro no sentido orto-meta-para nos sistemas em estudo nos níveis de cálculo $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{+G(d,p)}$, $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{++G(d,p)}$, B3LYP/6-31+G(d,p), M11/6-31+G(d,p), M11/6-311++G(d,p), M11/cc-pVDZ, M11/aug-cc-pVDZ e M11/aug-cc-pVTZ indicando um aumento da contribuição do efeito entrópico com a mudança na posição do cloro no anel.

No intuito de melhor observar qual o funcional é mais adequado para o estudo da variação de entalpia da reação foi construído um gráfico do desvio de energia calculado por cada funcional utilizado com relação ao valor experimental, como pode ser visto na Figura 4.

Nota-se na Figura 4 que o funcional que apresentou menor desvio na variação de entalpia de reação foi o M11 com a base 6-31+G(d,p). Percebe-se também que com as duas bases de Pople (6-31+G(d,p) e 6-311++G(d,p)) o funcional ωB97XD apresentou um dos maiores desvios. Dentre as funções de base de Dunning utilizadas com o funcional M11, o maior desvio foi observado com a função de base aug-TZ, cujo o valor é $\sim 23,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Figura 4: Desvios dos valores da variação de entalpia de reação entre alguns níveis de cálculo DFT e valor experimental (BORDWELL et al., 1994) para o sistema 2-CTP. BSI = 6-311++G(d,p); DZ = cc-pVDZ; TZ = cc-pVTZ.

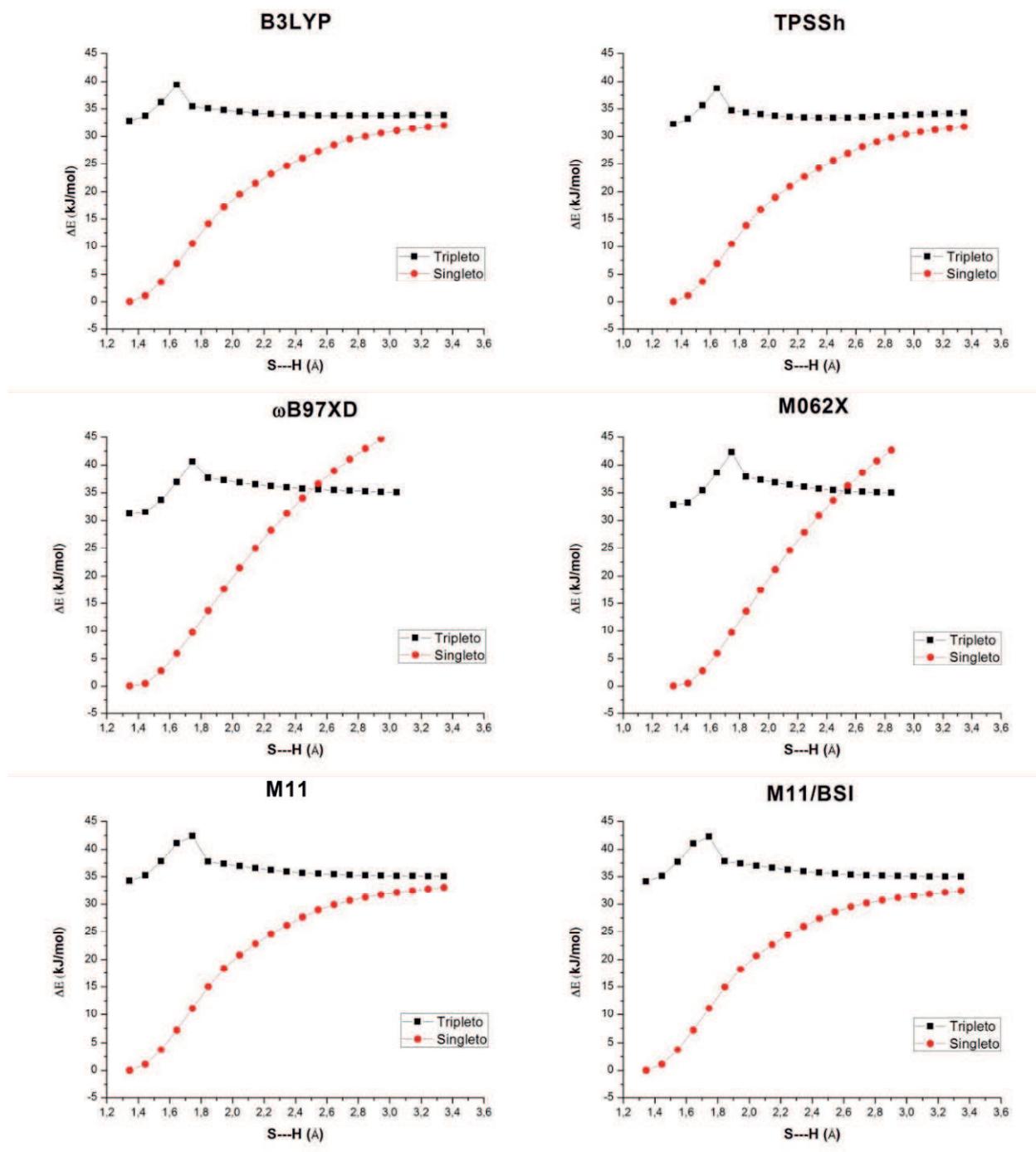


Fonte: Própria (2018)

5.1 REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO HIDROGÊNIO NA LIGAÇÃO S-H NOS SISTEMAS 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP

A reação de dissociação do hidrogênio na ligação S-H ocorre através de uma cisão homolítica e para caracterizar essa cisão é necessário considerar o cruzamento intersistema que surge como uma consequência da mudança de estado de spin durante a reação, necessária para descrever a natureza radicalar do tiofenol clorado. Os resultados que são apresentados na Figura 5 indicam que a escolha do método e da função de base é fundamental para descrever a coordenada de reação onde ocorre a mudança de estado de spin durante a reação. O perfil das curvas indica que há uma dependência entre a descrição do ponto de cruzamento da curva de energia potencial do estado singleto com a do tripleto e a escolha do método. Os funcionais M062X e ω B97XD superestimam o ponto de cruzamento e isso pode ser um reflexo do maior desvio do valor de entalpia de reação experimental. O ponto de cruzamento intersistema calculado com os funcionais M11, TPSSh e B3LYP ocorre em comprimentos de ligação S-H maiores que 3 Å, enquanto que o funcional M062X e ω B97XD explicitam o cruzamento intersistema em comprimento da ligação S-H menor que 3 Å. O uso do valor 3 Å foi arbitrário.

Figura 5: Curvas de energia potencial da reação de dissociação do 2-CTP. A função de base usada foi a 6-31+G(d,p) e 6-311++G(d,p), sendo que esta última foi utilizada somente com o funcional M11.



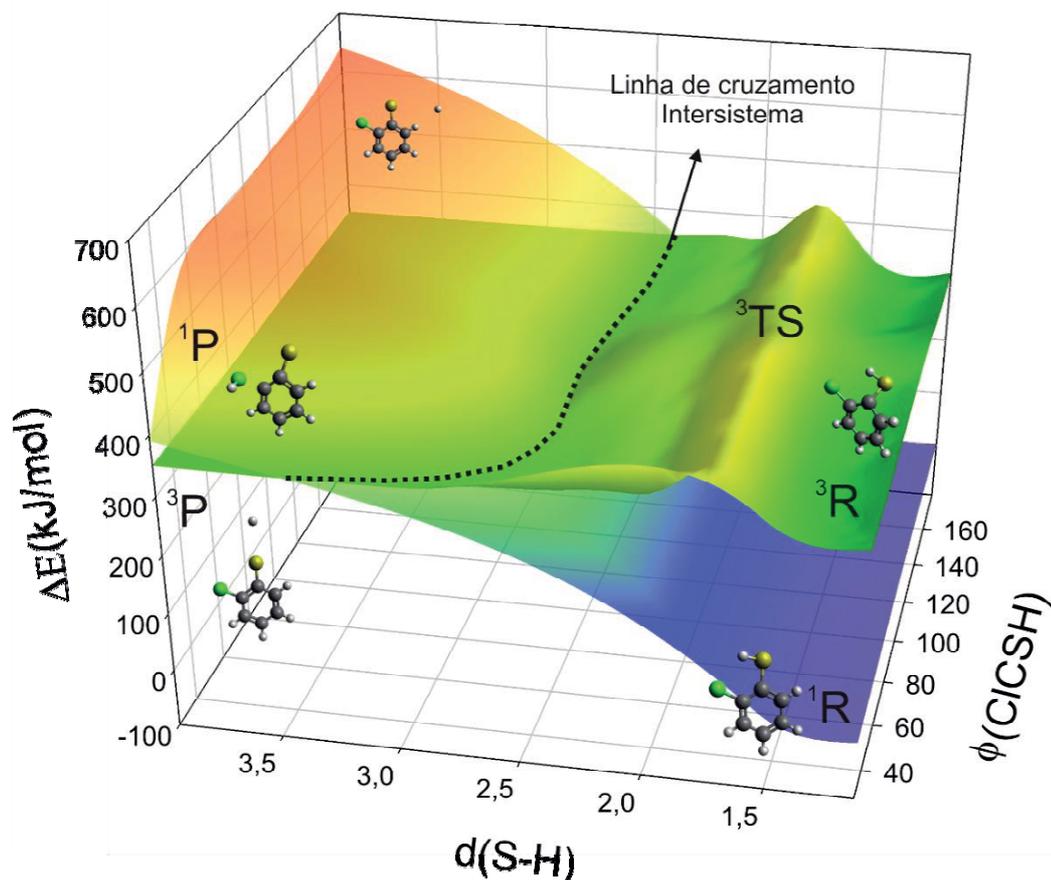
Fonte: Própria (2018)

Percebe-se na Figura 5 que o aumento da base de 6-31+G(d,p) para 6-311++G(d,p), ambos com o mesmo funcional M11 não apresenta mudanças significativas nos perfis das curvas de energia potencial singleto e tripleto.

Dentre os funcionais utilizados, o funcional M11 descreveu melhor a variação de entalpia de reação, por isso, foi escolhido para caracterizar o cruzamento intersistema através de uma superfície de energia potencial para o estado singleto e tripleto que explore regiões da reação com o comprimento da ligação S-H maior que 3,0 Å, além do efeito do aumento do ângulo diedral entre os átomos Cl-C-S-H ao longo da reação. Como a curva de energia potencial utilizando os níveis de cálculo M11/6-31+G(d,p) e M11/6-311++G(d,p) mostrada na Figura 5 apresentam resultados similares, a função de base 6-31+G(d,p) foi escolhida para construir essa superfície, tendo em vista que o seu custo computacional é menor que da função de base 6-311++G(d,p).

Na Figura 6 é apresentada a superfície de energia potencial em função da distância S-H e do ângulo diedral que compreende os átomos Cl-C-S-H nos estados singleto e tripleto do tiofenol. De acordo com essa figura, observa-se que o 2-CTP no estado singleto (1R) apresenta uma energia de cerca de $324,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ abaixo do estado tripleto. Devido a esse *gap* de energia entre o estado singleto e tripleto, a reação é iniciada na superfície singleto e à medida que o hidrogênio é dissociado a reação evolui para uma região onde ocorre um cruzamento intersistema, portanto, a reação segue um caminho proibido por spin, além disso, esse caminho passa a ser menor quando o ângulo Cl-C-S-H é maior que 50° . Com relação à superfície do estado tripleto, além do fato da energia do ponto 3R ser maior que do 1R , outro motivo que inviabiliza o início da reação no estado tripleto está na barreira proveniente do estado de transição 3TS , sendo esse estado de transição mais uma barreira energética para a formação dos produtos. Embora o início da reação na superfície tripleto seja inviável do ponto de vista energético, ela é mais suave que do estado singleto, por isso, depois da linha de cruzamento intersistema os produtos formados passam a popular a superfície do estado tripleto, uma vez que, este estado apresenta um caminho de reação de menor energia que o caminho do estado singleto.

Figura 6: Superfície de energia potencial dos estados singleto e tripleto do 2-CTP. Os símbolos R, TS e P correspondem aos reagentes, estado de transição e produtos, respectivamente; enquanto que o valor sobrescrito 1 e 3 referem-se aos estados singleto e tripleto. O nível de cálculo utilizado foi o M11/6-31+G(d,p).



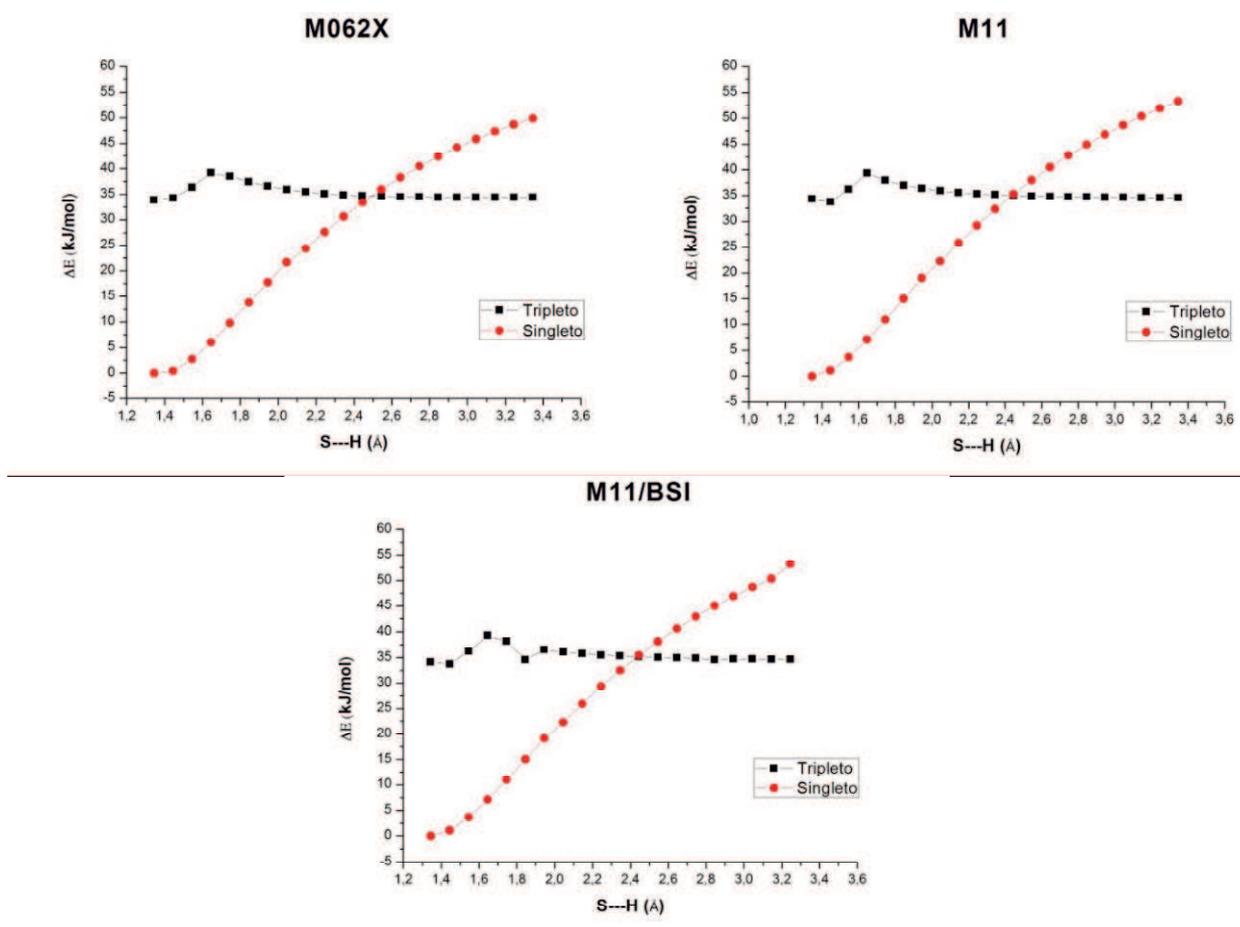
Fonte: Própria (2018)

Ainda com base na Figura 6, quando a reação segue um caminho no qual o ângulo de diedro Cl-C-S-H é menor que 50° , há uma repulsão entre o hidrogênio dissociado com o cloro no estado tripleto e uma atração no estado singleto. A repulsão surge como consequência da cisão homolítica. Como o hidrogênio é dissociado com um elétron, esse átomo não é atraído pelo cloro, enquanto que a atração na superfície do estado singleto ocorre pelo fato do hidrogênio apresentar uma natureza catiônica, portanto, há uma cisão heterolítica nessa superfície.

Na Figura 7, estão as curvas de energia potencial para o sistema 3-CTP, e, pode ser observado que o cruzamento da curva do estado singleto com a curva do tripleto com o M11/6-31+G(d,p), M062X/6-31+G(d,p) e M11/6-311++G(d,p), ocorre aproximadamente no mesmo ponto da curva de energia potencial. Embora o valor do desvio da entalpia de reação do M11/6-311++G(d,p) e M062X/6-31+G(d,p) seja

maior que do M11/6-31+G(d,p), o cruzamento intersistema foi detectado para o sistema 3-CTP utilizando essas três metodologias, diferentemente do resultado apresentado pelo mesmo procedimento no sistema 2-CTP, em que apenas o M062X/6-31+G(d,p) caracterizou o cruzamento com o comprimento da ligação S-H menor que 3 Å. Com isso, apenas a utilização da coordenada de reação S-H foi suficiente para descrever a mudança de estado de spin no sistema 3-CTP.

Figura 7: Curvas de energia potencial da reação de dissociação no 3-CTP com os funcionais M062X e M11. A função de base usada foi a 6-31+G(d,p) para ambos os funcionais, e 6-311++G(d,p) (BSI) para o M11

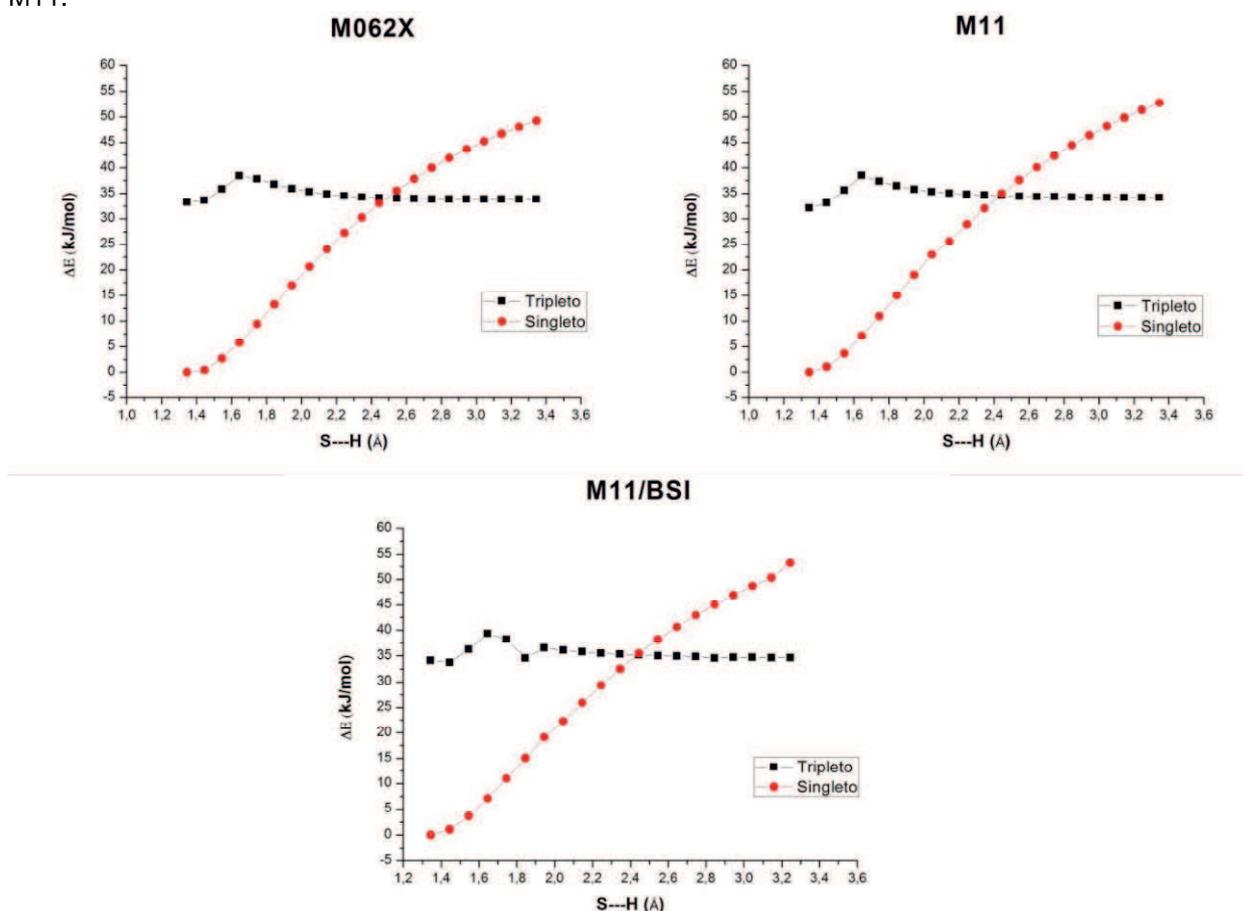


Fonte: Própria (2018)

As curvas de energias potenciais dos estados singlete e tripleto, calculadas com o funcional M11, apresentam valores das distâncias S-H do ponto de cruzamento intersistema menor no 3-CTP que no 2-CTP ($\sim 2,5$ Å para o 3-CTP e maior que 3 Å para o 2-CTP). Isto pode ser reflexo do grupo retirador de elétrons na posição orto do anel aromático.

De maneira semelhante ao sistema 3-CTP, pode ser observado que para o monômero 4-CTP, o cruzamento da curva de energia potencial do estado singleto e tripleto calculadas no nível de cálculo M11/6-31+G(d,p), M11/6-311++G(d,p) e M062X/6-31+G(d,p) ocorrem no mesmo ponto, uma vez que ambos os funcionais apresentam valores de entalpia de dissociação próximos aos valores experimentais (ver Tabela 1). Assim como no sistema 3-CTP, o uso do funcional M11 com a função de base 6-31+G(d,p) é suficiente para estudar o cruzamento intersistema para reação de dissociação do hidrogênio ligado ao enxofre.

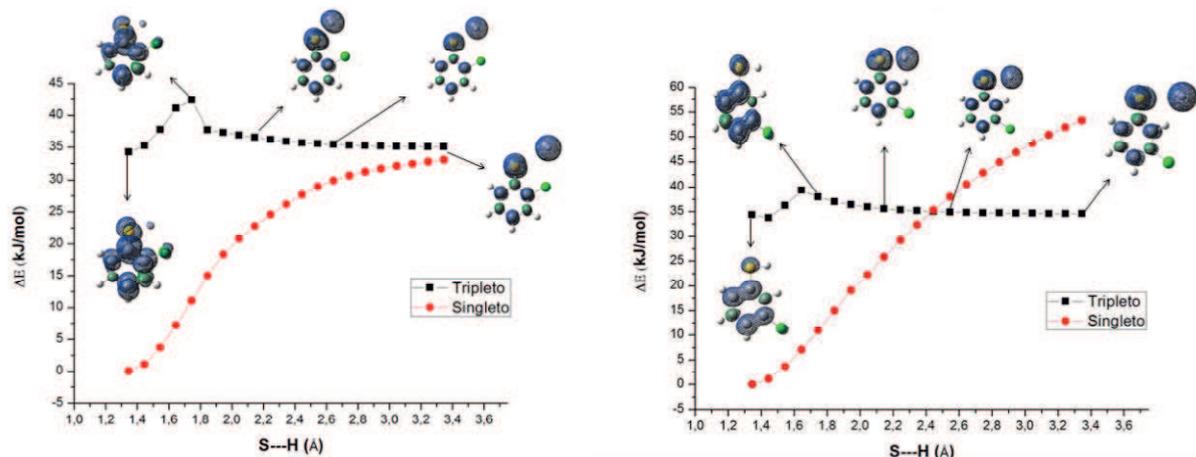
Figura 8: Curvas de energia potencial da reação de dissociação no 4-CTP com os funcionais M062X e M11. A função de base usada foi a 6-31+G(d,p) para ambos os funcionais, e 6-311++G(d,p) para o M11.



Fonte: Própria (2018)

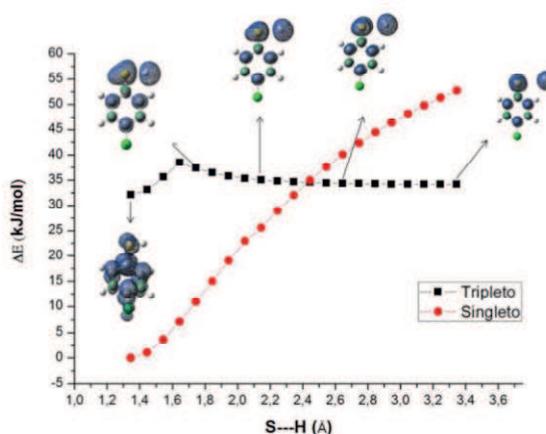
Para confirmar a cisão homolítica ao longo da curva de energia potencial do estado tripleto dos sistemas foi realizado o cálculo da densidade de spin em vários pontos ao longo da coordenada de reação, conforme a Figura 9.

Figura 9: Curva de energia potencial da densidade de spin em quatro regiões da reação na superfície tripleto para os sistemas 2 (a), 3 (b) e 4-CTP (c). O nível de cálculo utilizado foi o M11/6-31+G(d,p).



(a)

(b)



(c)

Fonte: Própria (2018)

De acordo com a Figura 9, o excesso de densidade alfa (em azul) nos sistemas 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP está deslocalizada sobre toda a molécula. À medida que a interação S-H é enfraquecida, a densidade alfa passa a ocupar cada

vez mais o hidrogênio e o enxofre. Esse resultado mostra que o estado tripleto ao longo da reação surge pelo fato dos elétrons alfa ocuparem regiões predominantemente no hidrogênio e no enxofre, conferindo ao tiofenol e ao hidrogênio a sua natureza radicalar.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado um estudo da reação de dissociação do hidrogênio na ligação S-H nos sistemas 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP fazendo uso da superfície de energia potencial nos estados singleto e tripleto. Para entender como a reação ocorre a nível molecular, foram utilizados métodos de estrutura eletrônica, a saber: ω B97XD, TPSSh, M062X, B3LYP e M11 com as funções de base 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ.

Dentre os funcionais e funções de base utilizadas, o funcional M11 com a base 6-31+G(d,p) apresentou o valor de entalpia de reação em boa concordância em termos absolutos do valor experimental. Para o uso deste funcional com função de base 6-311++G(d,p), há uma boa concordância em termos das diferenças de entalpias de reação entre os sistemas.

A partir dos métodos computacionais, foi possível mostrar a dependência da formação do radical tiofenol clorado com a mudança do estado de spin ao longo da dissociação do hidrogênio para os três sistemas estudados. Para o sistema 2-CTP, além do aumento do comprimento da ligação S-H, a mudança de estado de spin depende significativamente com o ângulo diedral Cl-C-S-H, de maneira diferente aos sistemas 3-CTP e 4-CTP, que mostra a mudança de estado próxima do reagente apenas com o aumento da ligação S-H com o funcional M11, que mostra ser mais adequado para descrever a variação da entalpia de reação dos três sistemas. Com relação à formação dos produtos como resposta à cisão homolítica, a densidade de spin mostra que há um excesso de densidade alfa no hidrogênio dissociado e no enxofre do tiofenol clorado na curva de energia potencial do estado tripleto. Como o estado de spin do reagente (singleto) é diferente do estado de spin dos produtos (tripleto), a reação de dissociação do hidrogênio na ligação S-H é do tipo proibido por spin. Esse resultado confirma a natureza radical do tiofenol, que corresponde a uma espécie intermediária, necessária para a formação dos trianterenos clorados.

PERSPECTIVAS

- Realizar o estudo da dissociação do hidrogênio da ligação S–H dos monômeros 2-CTP, 3-CTP e 4-CTP com métodos de cálculos de estrutura eletrônica pós Hartree-Fock, como por exemplo, CCSD e MP2 e comparar esses resultados com os obtidos nesta dissertação de Mestrado.

REFERÊNCIAS

- ALFASSI, Z. B., S-centered radicals, Ed., *John Wiley: Chichester*, 1999.
- ALTARAWNEH; N.; DAR, T.; DLUGOGORSKI, B.Z, Thermochemical Parameters and pKa Values for Chlorinated Congeners of Thiophenol, *J. Chem. Eng.*, 2012.
- BATHISTA, A. L. B. S.; NOGUEIRA, J. S., Uma Breve Discussão da Mecânica Quântica, IX Encontro de Iniciação Científica, Cuiabá, UFMT, 2001.
- BECKE, A. D.. *The Journal of Chemical Physics*, 1993.
- BORDWELL, F.G.; ZHANG, X. M.; SATISH, A.V.; CHENG, J. P., Assessment of the Importance of Changes in Ground-State Energies on the Bond Dissociation Enthalpies of the O-H Bonds in Phenols and the S-H Bonds in Thiophenols, *J. Am. Chem. SOC.*, 1994.
- CHANDRA, A. K.; NAM, P. C; NGUYEN, M. T., The S-H Bond Dissociation Enthalpies and Acidities of Para and Meta Substituted Thiophenols: A Quantum Chemical Study, *J. Phys. Chem.*, 2003.
- CHANG, S-Y; LIU, L.; ASHER, S. A., Preparation and Properties of Tailored Morphology, Monodisperse Colloidal Silica-Cadmium Sulfide Nanocomposites, *J. Am. Chem. SOC.*, 1994.
- CHATGILIALOGLU, C.; ASMUS, K. D., Sulfur-centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology, Eds., *Plenum press: New York*, 1990.
- CRAMER, C. J., Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2ª ed., *John Wiley & Sons*, New York, 2002.
- DAR, T.; ALTARAWNEH, M.; DLUGOGORSKI, B.Z., Quantum chemical study on formation of PCDT/TA from 2-chlorothiophenol precursor, *Environ. Sci. Technol.*, 2013.
- DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985.
- DUARTE, H. A., Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas, Belo Horizonte, *Química nova*, 2001.
- DUNNING, T. H.; HAY, P. I. *Theoretical Chemistry*, 1977.
- FERMI, E., *Rend. Accad. Lincei*, 1927.
- FOCK, V. A., *Z. Phys.*, 1930.
- FREITAS, L. C. G., Prêmio Nobel de Química em 1998: Walter Hohn e John A. Pople, São Paulo, *Química nova*, 1999.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GUIMARÃES, A. R., Geração, contração e polarização de bases gaussianas para cálculos quânticos de átomos e moléculas, dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, *instituto de química de São Carlos*, 2013.

HARTREE, D. R., *Proc. Chambridge Philos. Soc.*, 1928.

HOHENBERG, P.; KOHN, W., *Phys. Rev. B*, 1964.

HOLLAUER, E., Química Quântica, *Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense*, 2007.

JENSEN, F., Introduction to Computational Chemistry, *John Wiley & Sons*, 2007.

KOHN, W.; SHAM, L. J., *Phys. Rev. A.*, 1965.

KRISHNAN, R.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLE, J. *The Journal of Chemical Physics*, 1980.

LEAL, R. C.; NETO, J. M. M., A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica, *Química Nova*, 2010.

LEVINE, I. N., *Physical chemistry*, 6ª ed., 2009.

LUCENA JÚNIOR, J. R. De, Estudo Teórico Experimental de CFC's e HCFC's Isolados em Matrizes Criogênicas, Tese de Doutorado, *Universidade Federal da Paraíba*, 2008.

MARTINS, J. P. A.; Dissertação de Mestrado, *Universidade Federal do Piauí*, Brasil, 2005.

MONTE, S. A.; VENTURA, E., A importância do método de Hartree no ensino de química quântica, João Pessoa, *Química Nova*, 2011.

MORGON, N. H., CUSTÓDIO, R., Teoria do Funcional da Densidade, São Paulo, *Química Nova*, 1995.

PERDEW, J. P. et al., *J. Chem. Phys.*, 1996.

POPLE, J. A.; SANTRY, D. P.; SEGAL, G. A., *J. Chem. Phys.*, 1965.

POPLE, J. A.; HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. V.R. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York : *John Wiley & Sons*, 1986.

RAPPOPORT, Z., The Chemistry of Phenols, 2nd ed.; PATAI'S Chemistry of Functional Groups; *John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, U.K.*, 2003.

SANTOS, R. M. B.; MURALHA; V. S. F, CORREIA; C. F.; GUEDES, R. C.; CABRAL, B. J. C.; SIMÕES, J. A. M., S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study, *J. Phys. Chem. A*, 2002.

SCHÄFER, A, HORN, H., & AHLRICHS, R. *Journal of Chemical Physics*, 1992.

SHAM, L. J.; KOHN, W., *Phys. Rev.*, 1966.

SHI, J. Q.; CHENG, J. F.; WANG, Y.; FLAMM, A.; WANG, Z. Y.; YANG, X. S.; GAO, X., Acute toxicity and n octanol/water partition coefficients of substituted thiophenols: Determination and QSAR analysis. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2012.

STEWART, J. J. P.; *J. Comput. Chem.*, 1989.

VESSECCHI, R.; GALEMBECK, S. E.; LOPES, N. P.; NASCIMENTO, P. G. B. D.; CROTTI, A. E. M. Aplicação da química quântica computacional no estudo de processos químicos envolvidos em espectrometria de massas, *Química Nova*, 2008.

YU, X. ; CHANG J; , LIU, X. ; PAN, W. ; AIQIAN, Z., Theoretical study on the formation mechanism of polychlorinated dibenzothiophenes/thianthrenes from 2-chlorothiophenol molecules, State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, *Chinese Academy of Sciences*, Beijing, China, 2017.