



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

JANIEL JAKSON DE OLIVEIRA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DA CISTEÍNA DESPROTONADA
COM O OZÔNIO EM FASE GÁS**

CAMPINA GRANDE-PB

2019

JANIEL JAKSON DE OLIVEIRA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DA CISTEÍNA DESPROTONADA
COM O OZÔNIO EM FASE GÁS**

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. Renaldo Tenório de Moura Júnior.

Coorientador: Prof. Dr. Ezequiel Fragozo Vieira Leitão.

CAMPINA GRANDE-PB

2019

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.

O48e Oliveira, Janiel Jakson de.
Estudo computacional da reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás [manuscrito] / Janiel Jakson de Oliveira. - 2019.
64 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2019.
"Orientação : Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior , UFPB - Universidade Federal da Paraíba ."
"Coorientação: Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão , UFCG - Universidade Federal de Campina Grande"
1. Mecânica quântica. 2. Equação de Schrödinger. 3. Teoria do Funcional da Densidade. I. Título
21. ed. CDD 541.28

JANIEL JAKSON DE OLIVEIRA

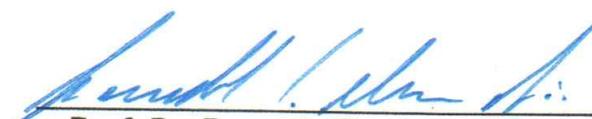
**ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DA CISTEÍNA DESPROTONADA
COM O OZONIO EM FASE GÁS**

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.

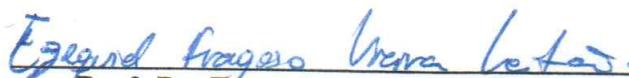
Área de concentração: Físico-química

Aprovada em: 25/07/2019

BANCA EXAMINADORA



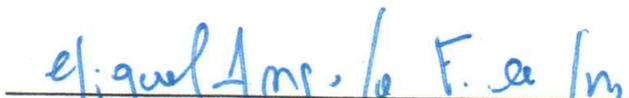
Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
(Orientador)



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



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



Prof. Dr. Miguel Angelo Fonseca de Souza
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

A Deus por me proporcionar esse momento e à **minha família**, pelo apoio, dedicação, companheirismo e amizade.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Quero agradecer a Deus por toda Saúde, força, ânimo, coragem e dedicação que me ofereceu para ter alcançado meu objetivo.
- ✓ Ao meu orientador Renaldo Tenório pela confiança, incentivo e contribuição para a realização deste trabalho.
- ✓ Ao meu coorientador Ezequiel Fragoso pela paciência e dedicação com esta pesquisa.
- ✓ Ao professor Sidney Ramos de Santana pelo companheirismo e pelas sugestões dadas.
- ✓ Aos professores que compõem o PPGQ, pelos conhecimentos transmitidos.
- ✓ Aos meus pais e irmãos que sempre me apoiaram e acreditaram no meu potencial, em especial ao meu irmão Deusimar Félix (*in memoriam*), que sempre me encorajou e deu forças.
- ✓ A minha namorada Gisllanny Gomes que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos.
- ✓ Ao PPGQ e ao CNPq pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.
- ✓ Ao GPQTC-UFPB, LMMRQ-UFPB e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais disponibilizados.
- ✓ Aos colegas de laboratório, em especial Gutemberg Mendonça pelo apoio, encorajamento e companheirismo durante todo o mestrado.
- ✓ Aos colegas de classe pelos momentos de amizade e apoio.
- ✓ A todos que contribuíram direta e indiretamente com a realização desta pesquisa.

*“A tarefa não é ver o que ninguém ainda viu.
Mas pensar o que ninguém ainda pensou,
sobre o que todos veem”.*

Erwin Schrödinger

RESUMO

Nesse trabalho, foram realizados cálculos fazendo uso da Teoria do Funcional da Densidade com o funcional UB2PLYP e com a função de base aug-cc-pVDZ para mapear o mecanismo da reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás. Na descrição do mecanismo de reação, levou-se em consideração a mudança do estado de spin ao longo da reação fazendo uso da curva de energia potencial nos estados de spin singleto e tripleto. Os resultados mostraram que o método UB2PLYP/aug-cc-pVDZ sugere que a reação ocorre por um cruzamento intersistema, formando produtos com o estado de spin diferente dos reagentes. A reação entre cisteína desprotonada e o ozônio implica em uma transferência de elétron. Porém, essa transferência intra-complexo ocorre após uma complexação inicial. Inicialmente a reação ocorre na curva de energia potencial do estado de spin singleto e no MECP (do inglês, "*minimum energy crossing point*" - MECP) denominado ponto de cruzamento de energia mínima, que é o ponto de menor energia no cruzamento das superfícies de energia potencial, há uma mudança do estado de spin singleto para o tripleto, levando à formação de: i) ânions sulfenato, sulfinato e sulfonato de cisteína, ii) ânions radicais de sulfenatos formados por ejeção de um radical hidroperoxila, e iii) produção dos ânions: Alanina ($C_3H_6NO_2^-$) e $C_2H_4NS^-$. Essa mudança é configurada pelo ponto de cruzamento de menor energia que leva a dois caminhos de reação competitivos entre si. Como os produtos formados (ânion radical sulfenato e o radical hidroperoxila) apresentam estados de spin diferentes dos reagentes, o caminho de reação que leva às suas formações é do tipo proibido por spin.

Palavras-chave: Transferência de elétron, estado de spin, mecanismo de reação, cruzamento intersistema.

ABSTRACT

In this work, calculations were performed using the density functional theory with the functional UB2PLYP and the base function aug-cc-PVDZ to map the reaction mechanism of the deprotonated cysteine with the ozone in gaseous phase. In the description of the reaction mechanism, it was taken into account the change of the spin state along the reaction using of the potential energy curve in the singlet and triplet spin states. The results showed that the method UB2PLYP/aug-cc-pVDZ is suitable to describe and predict the intersystem crossing, providing a good description for the formation of the products formed with the spin state different from the reagents. The reaction between deprotonated cysteine and ozone implies an electron transfer, however, this intra-complexo transfer occurs after an initial complexation. Initially the reaction takes place on the singlet spin potential energy curve and the MECP (minimum energy crossing point) called the minimum energy crossing point, which is the lowest energy point at the intersection of potential energy there is a change from the singlet spin state to the triplet, leading to the formation of: i) anions cysteine sulfenate, sulfinate and sulphonate, (ii) radical anions of sulfenates formed by the ejection of a hydroperoxyl radical, and (iii) production of anions: Alanine ($C_3H_6NO_2^-$) and $C_2H_4NS^-$. This change is configured by the lower energy crossover point that leads to two competitive reaction paths. As the products - radical anion sulfenate and the hydroperoxyl - formed radical have different spin states of the reagents, on the path of reaction that leads to their formation is the type prohibited by spin.

Keywords: electron transfer, spin state, reaction mechanism, Intersystem crossover.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 1 - | Representação do MECP no cruzamento de duas superfícies em estado de spin diferentes..... | 14 |
| Figura 2 - | Funções gaussianas combinadas simulando uma função do tipo STO..... | 40 |
| Figura 3 - | Mecanismo proposto para a reação em fase gasosa da cisteína desprotonada com o ozônio..... | 49 |
| Figura 4 - | Estruturas dos pontos estacionários calculado no nível UB2PLYP/aug-cc-pVDZ..... | 52 |
| Figura 5 - | Perfil da energia potencial (PEP) no nível UB2PLYP/aug-cc-pVDZ que leva a formação dos produtos ³ P-4 e ³ P-5..... | 54 |
| Figura 6 - | Perfil da energia potencial (PEP) no nível UB2PLYP/aug-cc-pVDZ que leva a formação dos produtos ³ P-2, ³ P-6 e ³ P-5a..... | 55 |
| Figura 7 - | Perfil da energia potencial (PEP) no nível UB2PLYP/aug-cc-pVDZ que leva a formação dos produtos ³ P-3, e ³ P-5b..... | 56 |
| Figura 8 - | Modo translacional do oxigênio molecular em (a) e (b) modo rotacional do grupo H-O da estrutura do ânion sulfenato de cisteína..... | 57 |
| Figura 9 - | Estiramento da ligação entre o carbono e o enxofre (a) e (b) modo roto-vibracional da estrutura do ânion sulfinato de cisteína..... | 58 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

aug – *augmented*

B - *Becke*

cc - *correlation consistente*

CC- *coupled cluster*

CGTO - *Contracted Gaussian Type Orbitals*

CI- *Configurations interactions*

DZ – *Double zeta*

DFT - *Density Functional Theory*

GGA - *Generalized Gradient Approximation*

GTO - *Gaussian Type Orbitals*

HF - *Hartree-Fock*

Int - *Intermediário*

IRC - *Intrinsic reaction coordinate*

ISC - *intersystem crossing*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

KS - *Kohn-Sham*

LCAO - *Combination of Atomic Orbitals*

LDA - *Local Density Approximation*

LMO - *localized molecular orbital*

MECP - *minimum energy crossing point*

MPPT - *Perturbation Theory of Moller-Plesset*

NAO - *Natural Atomic Orbitals*

NBO - *Natural Bond Orbitals*

CMO - *canonical molecular orbital*

P - *Produto*

PC - *Produto complexo*

PES - *Potential Energy Surface*

PGTO - *Primitive Gaussian Type Orbitals*

R - *Reagente*

RC - *Reagente complexo*

RHF - *Restricted Hartree-Fock*

ROHF - *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*

UHF - *Unrestricted Hartree-Fock*

LYP- Lee, Yang e Parr

PEP - *Perfil da energia potencial*

TS - *transition state*

TZ - *triple zeta*

VSEPR - *valence shell electron pair repulsion*

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 | MUDANÇA DO ESTADO DE SPIN NA REAÇÃO..... | 13 |
| 1.2 | REAÇÃO DA CISTEÍNA DESPROTONADA COM O OZÔNIO EM FASE GASOSA..... | 14 |
| 2 | OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 | OBJETIVOS GERAL | 17 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 17 |
| 3 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 18 |
| 3.1 | MECÂNICA QUÂNTICA..... | 18 |
| 3.2 | EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER..... | 19 |
| 3.3 | APROXIMAÇÃO DEBORN-OPPENHEIMER..... | 20 |
| 3.4 | MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN..... | 23 |
| 3.4.1 | Aproximações de Hartre e Hartree-Fock..... | 23 |
| 3.4.2 | Combinação linear de orbitais atômicos..... | 25 |
| 3.4.3 | O problema da camada aberta | 28 |
| 3.4.4 | Correlação eletrônica..... | 29 |
| 3.5 | TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE..... | 30 |
| 3.5.1 | APROXIMAÇÃO DOS POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO..... | 35 |
| 3.5.1.1 | Aproximação da densidade local (LDA)..... | 35 |
| 3.5.1.2 | Aproximação do gradiente generalizado (GGA)..... | 36 |
| 3.5.2 | FUNCAIONAIS HÍBRIDOS..... | 37 |
| 3.5.3 | FUNCAIONAIS DOUBLE-HIBRD..... | 38 |
| 3.6 | CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE..... | 39 |
| 3.7 | ANÁLISE POPULACIONAL..... | 41 |
| 3.8 | MÉTODO NBO..... | 44 |
| 4 | PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL | 46 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| 5.1 | O MECANISMO REACIONAL..... | 48 |
| 5.1.1 | Perfil das curvas e pontos estacionários..... | 51 |
| 6 | CONCLUSÃO | 59 |
| 7 | PERSPETIVAS | 60 |
| 8 | REFERÊNCIAS | 61 |

1 INTRODUÇÃO

Os átomos e as moléculas são mantidos juntos por ligações químicas. Quando tais ligações são distorcidas (nas reações), ocorre alongamento, encurtamento, quebra e formação de novas ligações. Consequentemente, ocorre variação na sua energia total conforme a reação se processa e/ou a nova estrutura é formada.

Nas reações químicas, os elétrons ligantes são redistribuídos quando ligações químicas são quebradas e formadas. Quando, em alguns dos reagentes ou dos produtos, os elétrons são desemparelhados, pode ocorrer uma mudança do estado de spin total da reação. Os mecanismos de reação que passam por tal tipo de mudança são conhecidos como sendo proibidos por spin. (CHACHIYO & RODRIGUES, 2005)

É possível compreender o andamento, na aproximação molecular, de uma reação química, mapeando a superfície de energia potencial (do inglês, *Potential Energy Surface* – PES). Do ponto de vista computacional, as reações podem ocorrer em uma única superfície de energia potencial - por exemplo as reações térmicas - ou podem ocorrer também transformações químicas - muitas das reações fotoquímicas - que envolvem mudanças de superfície ao longo da mesma reação. (FANG, et al. 2009; LIU, et al. 2011).

A seguir serão brevemente apresentadas as características das superfícies de energia potencial para reações controladas por spin, os desafios encontrados nesse tipo de estudo, bem como a mudança de spin que é determinante para a sua reatividade e suas propriedades.

1.1 MUDANÇA DO ESTADO DE SPIN NA REAÇÃO

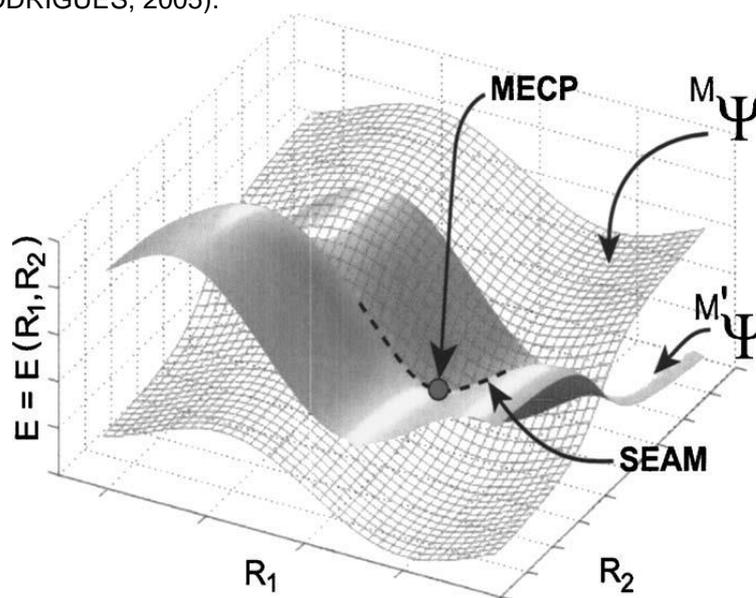
A maioria das reações ocorrem em caminhos cuja energia dos pontos estacionários obedecem a conservação do spin (reação permitida por spin), no entanto existem exceções, ou seja, reações que a partir de um determinado ponto seguem um caminho reacional cujo estado de spin difere do caminho inicial (reação proibida por spin). No último caso, uma única curva de energia potencial associado a um único estado de spin pode não ser suficiente para explicar aspectos importantes

da reação, como por exemplo, o sentido reacional e a formação de produtos com estados de spin diferentes dos reagentes.

Uma reação proibida por spin envolve uma mudança do estado de spin dos reagentes para os produtos. Nesse caso, o estudo é desafiador visto que a reação não ocorre em uma única superfície de energia potencial, além de ser necessário caracterizar um ponto de cruzamento entre as superfícies, denominada ponto de cruzamento de energia mínima (do inglês, “*minimum energy crossing point*” - MECP) que é o ponto de menor energia no cruzamento das superfícies de energia potencial e que configura a mudança do estado de spin. (CHACHIYO & RODRIGUES, 2005; LYKHIN *et al.*, 2016 GAGGIOLI *et al.*, 2017).

A Figura 1 esquematiza as superfícies de energia potencial correspondentes a dois estados multieletrônicos de diferentes multiplicidades de spin M e M' em função de duas coordenadas nucleares R_1 e R_2 . O ponto de menor energia ao longo da linha de intersecção (linha tracejada) corresponde a energia mínima do ponto de cruzamento (MECP), que configura o caminho da reação ao passar do estado de spin M para o M' .

Figura 1: Representação do MECP no cruzamento de duas superfícies em estado de spin diferentes. (CHACHIYO & RODRIGUES, 2005).



1.2- REAÇÃO DA CISTEÍNA DESPROTONADA COM O OZÔNIO EM FASE GASOSA.

O ozônio ou trioxigênio (O_3), como é denominado pela IUPAC, é um alótropo triatômico do oxigênio altamente instável de massa molar $47,998 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em

temperatura ambiente, o O_3 é encontrado como um gás incolor, e, na atmosfera terrestre apresenta cor azul quando absorve radiação eletromagnética do sol. Na estratosfera, o gás é um dos principais componentes da camada de ozônio, situada entre 25 a 30 km de altitude, onde apresenta papel de grande importância por ser um gás que filtra a radiação ultravioleta (UV-B) proveniente do sol que é altamente nociva aos seres vivos. Na troposfera o ozônio perde a função de protetor e se transforma em um ar altamente poluente com efeitos deletérios ao sistema respiratório humano. A exposição a longo prazo a níveis elevados de O_3 tem sido associada ao aumento do risco de morte por doenças respiratórias, que é 3 vezes maior em áreas metropolitanas (FINLAYSON, 2000).

Há muito tempo são conhecidos os efeitos nocivos provocados pelo gás ozônio ao sistema respiratório, desde ocasionar novas doenças, como também agravar doenças preexistentes nos seres vivos. No entanto, ainda existe uma carência de estudos mais aprofundados a respeito dos mecanismos químicos, desde os efeitos nocivos provocados pela liberação de radicais prejudiciais nas reações químicas que envolvem a transferência de elétrons à produção de substâncias em condições de maior proteção ao revestimento epitelial pulmonar (VINGARZAN, 2004; SHARMA, 2010).

O surfactante pulmonar é um líquido tensoativo constituído aproximadamente por 90% de lipídeos e 10% de proteínas. Esse líquido tem a importante função de diminuir a tensão superficial do líquido que reveste o tecido epitelial dentro dos alvéolos pulmonares, evitando assim que eles venham a colapsar durante a expiração. De acordo com Kim (2010), após uma série de abordagens espectroscópicas para estudar a interação do O_3 com biomoléculas, confirmou-se que os resíduos de cisteína (aminoácido) presentes em peptídeos e proteínas são pontos preferenciais para a oxidação, o que torna as condições propícias de interação do O_3 com o surfactante pulmonar.

No trabalho de Khairallah e colaboradores (2010), foi realizado um procedimento experimental, onde através da espectrometria de massas foi possível analisar a reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gasosa como primeiro passo para elucidar a reatividade intrínseca do ozônio com proteínas e estabelecer um mecanismo para a reação. Através deste estudo, percebe-se que o mecanismo segue as seguintes vias: i) reações de abstração de átomos de oxigênio sequenciais para produzir ânions de sulfenato, sulfinato e sulfonato de cisteína, ii)

ânions radicais de sulfenatos formados por ejeção de um radical hidroperoxila, e iii) produção dos ânions: Alanina ($C_3H_6NO_2^-$) e $C_2H_4NS^-$.

Este trabalho de dissertação, fazendo uso dos métodos de estrutura eletrônica, pretende explicar e propor o mecanismo para a reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás. Para isso, buscou-se mapear os caminhos de reação com a utilização do funcional UB2PLYP e a função de base aug-cc-pVDZ considerando os estados de spin singleto e tripleto, com o objetivo de elucidar as possíveis mudanças de spin ao longo do mecanismo. Além disso, buscou-se obter a estrutura de todos os pontos estacionários para que, no futuro, seja possível aplicar o modelo de recobrimento para verificar algumas propriedades relevantes na ligação química ao longo da reação (MOURA, 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Investigar o mecanismo da reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Mapear mecanismos de reação a partir dos reagentes e produtos relatados na literatura;
- Estimar os caminhos favorecidos;
- Caracterizar os pontos estacionários (reagentes, intermediários, estados de transições e produtos);
- Caracterizar caminhos de reação no estado de spin singleto e tripleto para a formação dos produtos radicalares;
- Estimar a variação da entalpia das reações;
- Efetuar análise de cargas NBO.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MECÂNICA QUÂNTICA

Um dos mais importantes problemas da física a serem resolvidos até o final do século XIX foi a descrição da radiação do corpo negro. Nos anos 1900, Max Planck resolveu este problema através da hipótese de que a energia dos osciladores que compoariam a matéria teria um comportamento discreto, ou seja, que as trocas energéticas eram quantizadas e proporcionais ao produto de uma constante pela frequência da luz. Em 1905, Albert Einstein utilizou essa hipótese para resolver o problema do efeito fotoelétrico, propondo a aplicação da hipótese de Planck para o comportamento da radiação. Surgiu, assim, a mecânica quântica antiga, que é um conjunto de teorias desenvolvidas para sistemas microscópicos, como por exemplo, partículas subatômicas (LEVINE, 2013; HOLLAUER, 2007)

Enquanto a mecânica clássica é aplicável a partículas macroscópicas, a mecânica quântica é necessária quando tratamos de partículas microscópicas. Seu desenvolvimento teve início no primeiro terço do século XX a partir de contribuições de diversos pesquisadores, destacam-se além dos anteriormente citados: Louis de Broglie, Heisenberg, Erwin Schrödinger, Paul Dirac, Debye, Max Born, Bohr, Slater entre outros.

Um passo importante foi dado em 1924, quando Louis de Broglie estendeu o caráter dual da luz para a matéria, sugeriu a seguinte hipótese: se a luz, até então tida como onda, se comportava como partícula em certas situações, por que não o elétron, tido como partícula, não poderia se comportar também como uma onda? Segundo de Broglie, a matéria também poderia apresentar tal comportamento dual. Embora a teoria Quântica antiga fosse baseada e desenvolvida por vários cientistas e explicasse satisfatoriamente a radiação do corpo negro e o efeito fotoelétrico, ainda assim notava-se a inadequação desse método ao estudo de sistemas microscópicos.

A moderna teoria quântica teve início em maio de 1925 quando o Físico teórico Alemão Werner Heisenberg, acometido com uma crise de febre se mudou para uma fazenda onde encontrou tranquilidade e inspiração suficiente para elaborar uma teoria probabilística e matricial para descrever sistemas microscópicos. Heisenberg passou três semanas redigindo a forma final desse artigo, que foi então enviada a Pauli e Bohr

para revisão que logo depois foi encaminhado para publicação. Nesse artigo Heisenberg propôs uma descrição para o elétron através de sua mecânica matricial.

Em 1926 outro físico, o austríaco Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger propôs uma descrição para o elétron através da mecânica ondulatória e desenvolveu uma equação usada para calcular a função de onda, os estudos desses dois físicos baseados na hipótese de Louis de Broglie deram início ao que conhecemos hoje por nova mecânica quântica.

O físico Alemão Max Born propôs uma interpretação física para a função de onda, na interpretação de Born da função de onda, Ψ^2 é a densidade de probabilidade que uma partícula esteja ocupando determinada região do espaço. (ATKINS & JONES, 2007).

Durante décadas de pesquisas científicas realizadas pelo homem na tentativa de explicar a constituição e as propriedades da matéria, resultou-se em vários prêmios Nobel de química e física, levou também a criação de uma teoria importante e bastante utilizada na descrição de sistemas eletrônicos, que está sendo melhorada e ampliada de acordo com o desenvolvimento de novos métodos e o crescimento do poder computacional, a mecânica quântica moderna.

Embora a mecânica quântica seja uma teoria abrangente e tenha proporcionado êxito na descrição de sistemas mono eletrônicos como o átomo de hidrogênio, percebeu-se que a equação Schrödinger não tem solução analítica exata para sistemas moleculares. Assim muitos métodos baseados têm sido desenvolvidos na busca de uma solução aproximada para a equação de Schrödinger aplicada a sistemas multieletrônicos.

3.2 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Para descrever como o estado quântico de sistemas multieletrônicos muda com o tempo, recorreremos aos princípios da mecânica quântica, tomando como base fundamental a busca por soluções aproximadas da Equação de Schrödinger, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, t) = E \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

Onde, Ψ é a função de onda do sistema multieletrônico, \hat{H} é o operador Hamiltoniano e E corresponde a energia total do sistema. Na sua forma mais simples, independente do tempo e não-relativística, esta equação é descrita como:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2)$$

onde \hat{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 (\hat{H}) corresponde à soma dos operadores energia cinética e energia potencial e pode ser expresso pela equação 3.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3)$$

Ao resolver a equação de Schrödinger (eq. 2) busca-se encontrar a função de onda Ψ que permita descrever adequadamente o caráter ondulatório associado a uma partícula em um sistema.

3.3 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Esta teoria tem como princípio o fato que os núcleos são muito mais pesados do que elétrons ($m_N \gg m_e$) então o movimento nuclear é desprezível com relação ao movimento eletrônico, pois os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos (LEVINE, 2013). O movimento rápido dos elétrons permite que estes se ajustem rapidamente a mudanças na configuração nuclear e faz com que os núcleos lentos sintam os elétrons como nuvens de carga, e não como partículas discretas (LEVINE, 2013). Desse modo, ao invés de escrever a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, resolve-se primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos, em seguida, resolve-se a parte relacionada ao movimento nuclear. Assim, o Hamiltoniano em termos de energia cinética dos núcleos e elétrons e termo de interação eletrostática entre eles (LOWE & PETERSON, 2005):

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (4)$$

Onde:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hat{\nabla}_A^2}{M_A} \quad (5)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{P}_i^2}{2m_e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\nabla}_i^2}{m_e} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (8)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (9)$$

sendo, \hat{T}_N , o operador de energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e o operador de energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{NN} , \hat{V}_{Ne} , e \hat{V}_{ee} os operadores de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron, respectivamente. \hat{P}_A e \hat{P}_i correspondem aos operadores diferenciais de momento linear de núcleos e elétrons, respectivamente, Z_A a carga do núcleo A, R_{Ai} 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.

Podemos demonstrar a aproximação de Born-Oppenheimer partindo da equação de Schrödinger para um sistema molecular que pode ser escrita como:

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (10)$$

onde $R = (R_1, R_2, R_3)$ refere-se às coordenadas nucleares e $r = (r_1, r_2, r_3)$ às coordenadas eletrônicas.

Diante dessa aproximação podemos chegar a dois aspectos importantes a respeito do operador Hamiltoniano:

- (i) a energia cinética do núcleo (\hat{T}_N) pode ser desprezada;
- (ii) A energia potencial de repulsão núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}) pode ser considerada constante.

Dessa forma os termos (\hat{T}_N) e (\hat{V}_{NN}) podem ser removidos do operador Hamiltoniano total (Eq. 4), restando apenas o operador Hamiltoniano eletrônico como mostra as expressões 11 e 12.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (11)$$

Então:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\hat{v}_i^2}{M_e} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

A equação de Schrödinger na aproximação de Born-Oppenheimer passa a ser escrita da seguinte forma (LEVINE, 2013):

$$(\hat{H}_{eL} + V_{NN}) \Psi = U \Psi \quad (13)$$

Assim, a energia total é dada pela equação $U = E_{eL} + V_{NN}$, onde E_{eL} a energia eletrônica. No caso, U corresponde a energia potencial para a equação de Schrödinger nuclear (LEVINE, 2013). O Hamiltoniano eletrônico, incluindo a repulsão nuclear, é $\hat{H}_{eL} + V_{NN}$. A repulsão nuclear é o termo V_{NN} que encontra-se descrito na equação 7.

As variáveis na equação eletrônica de Schrödinger são as coordenadas eletrônicas. O termo V_{NN} é independente dessas coordenadas e considerado constante para uma dada configuração nuclear. Assim, a omissão do termo V_{NN} do hamiltoniano não afeta as funções de onda e simplesmente diminui cada autovalor de energia pelo valor desse termo (LEVINE, 2013). Assim a equação 13 passa a ser escrita como:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (14)$$

A equação de Schrödinger para movimento nuclear pode ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E_N \Psi_N \quad (15)$$

onde E_N inclui as energias eletrônicas, vibracional, rotacional e translacional de uma molécula.

A forma como os átomos que compõem uma molécula, que deve apresentar mais de dois átomos, estão dispostos em torno do átomo central é baseada na teoria da repulsão de pares eletrônicos da camada de valência ou valence shell electron pair repulsion (VSEPR), que afirma que os elétrons presentes nas nuvens eletrônicas ao redor de um átomo central repelem-se, alterando o posicionamento dos átomos, determinando, assim, a geometria molecular.

A superfície de energia potencial (PES) é um conceito fundamental no estudo de sistemas moleculares. Uma PES constitui a relação matemática entre a energia potencial de uma molécula e sua geometria. A mencionada função resulta da aproximação de Born-Oppenheimer. A superfície de energia potencial (PES), dentro dos limites da aproximação de Born-Oppenheimer, é uma função que descreve a interação entre os núcleos atômicos para qualquer configuração do sistema molecular (FURONES, 2008).

Mesmo após a aproximação de Born-Oppenheimer simplificar bastante a resolução da equação de Schrödinger. Contudo, não há possibilidade de se encontrar uma solução analítica para resolver o terceiro termo do hamiltoniano, mesmo para moléculas simples como o H_2 . Portanto, são necessárias aproximações complementares. (ATKINS, *et al*; 2009).

3.4 MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

3.4.1 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock

Em 1928, o Físico e matemático inglês Douglas Hartree propôs uma forma alternativa para a função de onda, ele propôs a utilização do método variacional para o hamiltoniano de muitos elétrons, usando como função o produto de várias funções monoelétrônicas de spin-orbitais, que ficou conhecido como modelo das partículas independentes ou produto de Hartree. (CUSTODIO, 2015) Em outras palavras,

Hartree assumiu a função de onda global como sendo o produto de funções de onda monoelétrônicas, que ficou conhecido como aproximação orbital.

A função de onda de Hartree ou “produto de Hartree” para um sistema de n elétrons é dado pela equação 15:

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, n) = \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots \Psi_{n-1}(n-1) \dots \Psi_n(n) \quad (16)$$

sendo cada spin-orbital definido como o produto de uma função orbital (Ψ_n) por uma função de spin (α ou β). Na representação dada pela equação (16), as coordenadas espaciais e de spin correspondem aos números entre parênteses. Outra aproximação assume que os elétrons do sistema molecular estão sujeitos a um campo médio formado por outros $n - 1$ elétrons, sendo esse método conhecido como modelo das partículas independentes (SZABO & OSTLUND, 1982).

Com o modelo das partículas independentes, Hartree encontrou soluções numéricas satisfatórias, no entanto em 1930 Slater e Fock independentemente mostraram que o método não leva em consideração, a indistinguibilidade do elétron. Assim, o produto da equação (15) não condiz com o princípio da exclusão de Pauli (antissimetria), segundo o qual um átomo não pode possuir dois elétrons com um mesmo conjunto de números quânticos.

Em outra aproximação com o objetivo resolver o problema da antissimetria, Fock propôs que a função de onda deveria ser escrita como um determinante de Slater, da seguinte forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(N) & \Psi_2(N) & \dots & \Psi_n(N) \end{vmatrix} \quad (17)$$

onde, $(1/\sqrt{n!})$ é a constante de normalização da função de onda e N é o número total de elétrons preenchendo N *spin*-orbitais. Genericamente, a troca de coordenada entre dois elétrons implica na troca de duas linhas do determinante, isto resultada na troca do sinal da função de onda, o que satisfaz o princípio de Pauli (antissimetria).

Desconsiderando a parte de spin, o método de Hartree-Fock corresponde a resolução de um conjunto de equações integro-diferenciais do tipo:

$$f_i \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (18)$$

sendo as energias obtidas utilizando-se o procedimento variacional.

3.4.2 Combinação Linear de Orbitais Atômicos

A aproximação de Hartree Fock foi uma proposta válida para análise de átomos isolados, porém, a sua resolução era inviável para moléculas com muitos elétrons. Porém, em 1951, o holandês Clemens Roothan considerando as dificuldades de resolver numericamente a equação de Schrödinger para sistemas moleculares e ainda, levando-se em consideração a possibilidade de uma solução aproximada empregando-se o método de Hartree-Fock, elaborou uma nova proposta.

A proposta de Roothaan consistia na implementação do método Hartree-Fock através da associação com outro modelo denominado de “Combinação Linear de Orbitais Atômicos” (LCAO, do inglês “*Linear Combination of Atomic Orbitals*”) (ROOTHAN, 1951). Nesse modelo são utilizadas funções aproximadas para sistemas com muitos elétrons para a formação de orbitais moleculares.

Dessa forma os orbitais moleculares poderiam ser obtidos a partir de funções algébricas conhecidas, chamadas de funções base. Portanto, a função de onda molecular é dada por:

$$\Psi_i = \sum_k^m C_{ki} \chi_k \quad (19)$$

sendo os coeficientes C_{ki} um termo que corresponde a uma medida da combinação linear dos orbitais Ψ_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.

Substituindo a equação (19) na equação (18), tem-se:

$$\hat{F} \sum_k C_{ki} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k C_{ki} \chi_k \quad (20)$$

de modo que, conhecendo-se as funções χ_k e o operador de Fock, o próximo passo é encontrar os valores dos coeficientes da combinação linear e as energias.

Multiplicando-se ambos os lados da equação acima por χ_l e integrando-se sobre todo o espaço e, após algumas manipulações algébricas, tem-se:

$$\sum_k^m F_{lk} C_{ki} = \sum_k^m S_{lk} C_{ki} \varepsilon_i \quad (21)$$

onde,

$$F_{lk} = \int \chi_l \hat{F} dt \quad (22)$$

e

$$S_{lk} = \int \chi_l \chi_k d\tau \quad (23)$$

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 .

Assim, a equação 19 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^k (F_{lk} - S_{lk} \varepsilon_i) C_{ki} = 0 \quad (24)$$

a partir da qual se tem um conjunto de k equações para determinar os coeficientes C_{ki} .

Uma simplificação para estas equações foi introduzida pelo procedimento de Roothaan, nesse caso essas equações podem ser resolvidas a partir de determinantes de acordo com a equação 25.

$$\begin{aligned} C_1 F_{11} + C_2 F_{12} + \dots + C_k F_{1k} &= \varepsilon (c_1 F_{11} + c_2 F_{12} + \dots + c_k F_{1k}) \\ C_1 F_{21} + C_2 F_{22} + \dots + C_k F_{2k} &= \varepsilon (c_1 F_{21} + c_2 F_{22} + \dots + c_k F_{2k}) \\ &\vdots \\ C_1 F_{k1} + C_2 F_{k2} + \dots + C_k F_{kk} &= \varepsilon (c_1 F_{k1} + c_2 F_{k2} + \dots + c_k F_{kk}) \end{aligned} \quad (25)$$

Essa equação pode ser escrita na forma matricial, assim será descrita de acordo com a equação 26.

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \dots \\ c_{mk} \end{pmatrix} \quad (26)$$

Se considerarmos que a matriz formada pelos coeficientes não pode ser nula, temos que:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{pmatrix} = 0 \quad (27)$$

Assim, são calculados os valores das energias, que por sua vez, são utilizados na equação 25, para obter os valores dos coeficientes da combinação linear do orbital molecular em questão.

A equação 25 pode ser descrita, de forma mais compacta, a partir da equação 27.

$$FC = SC\varepsilon \quad (28)$$

Esta expressão é frequentemente denominada em mecânica quântica de equação secular e sua solução é muito bem conhecida em cálculo numérico. Os passos para sua resolução correspondem a aplicar algum tipo de transformação que faça com que a matriz S seja convertida em uma matriz identidade, 1. A fim de tornar a energia mais próxima da exata, os coeficientes computados em uma primeira etapa, podem ser utilizados para construir uma nova matriz de Fock, permitindo encontrar energias melhoradas. Esse procedimento é realizado iterativamente, através de ajustes variacionais, até atingir um pré-determinado critério de convergência.

3.4.3 O problema da camada aberta

O Método de Hartree-Fock descrito anteriormente se aplica apenas para sistemas de camada fechada no qual todos os elétrons estão emparelhados. Para sistemas desse tipo, costumamos realizar a restrição de que cada orbital espacial deve descrever dois elétrons, um com spin α e outro com spin β . Essas funções são conhecidas por RHF (do inglês, *Restricted Hartree-Fock*) (CRAMER, 2004)

Para sistemas que apresentam elétrons desemparelhados, existem duas alternativas de aproximações para tratar as partes espaciais e spins: O método ROHF (do inglês, *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*) e o UHF (do inglês, *Unrestricted Hartree-Fock*), (HOLLAUER, 2007).

Na função ROHF, apenas a parte espacial dos orbitais duplamente ocupados é restrita, enquanto os elétrons desemparelhados são irrestritos. Então, pode ser escrita como um único determinante de Slater.

Os elétrons desemparelhados interagem de maneira diferente com os demais de acordo com suas respectivas partes de spin, visto que surge a integral de troca para elétrons de spins paralelos, e a repulsão

Além de ser intuitivamente satisfatória, a teoria ROHF produz funções de onda que são autofunções do operador \hat{S}^2 (assim como a verdadeira função de onda deve ser), tendo autovalores $S(S + 1)$ onde S é a magnitude da soma vetorial dos momentos magnéticos de spin para todos os elétrons não pareados. No entanto, a teoria ROHF não leva em consideração a polarização do spin nos orbitais duplamente ocupados.

Funções UHF, por sua vez, permitem que sejam usadas partes espaciais diferentes para os elétrons α e β de modo que são resolvidas duas equações de Hartree-Fock, uma para cada conjunto de elétrons de mesmo spin. Muitas consequências emergem dessa descrição: a energia variacional é menor que a função de onda ROHF, as energias dos orbitais são bem definidas, e o efeito de polarização de spin é incluído. Embora as funções de onda UHF incluam a polarização de spin, elas não são, em geral, autofunções de \hat{S}^2 . Ao permitir que as partes espaciais dos diferentes orbitais de spin se diferenciem, a função final de onda UHF incorpora algum grau de “contaminação” de estados mais altos de spin. Assim, dupletos são contaminados por quartetos, sextetos, octetos, etc., enquanto tripletos são contaminados por pentetos, heptetos, nonets, etc. O grau de contaminação por spin

pode ser avaliado pela verificação de \hat{S}^2 , que deve ser de 0,0 para um singlet, 0,75 para um dubleto, 2,00 para um tripleto, 3,75 para um quarteto, etc.

3.4. Correlação Eletrônica

O ajuste do movimento eletrônico para as posições instantâneas de todos os elétrons em um sistema molecular faz com que os elétrons tenham a tendência de correlacionar seu movimento, se mantendo o mais distante possível em função das restrições impostas tanto pelo princípio da exclusão de Pauli como as repulsões eletrostáticas (correlação coulômbica). (MINKIN, 1999).

O método de Hartree-Fock, embora apresente algumas limitações, fundamental no desenvolvimento da Química Quântica. Suas aproximações se baseiam nas seguintes premissas:

- (i) A utilização de um determinante de Slater como uma função total aproximada;
- (ii) A utilização do método variacional para obter uma função de onda que minimize a energia total;
- (iii) A substituição das repulsões eletrônicas sofridas por um elétron devido aos outros elétrons por um campo médio gerado pelos outros elétrons do sistema.

Dentro desta aproximação, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo chamado potencial auto consistente, que considera suas interações com outros elétrons através de uma média, mas os detalhes de interações entre cada par de elétrons não estão sendo considerados, ou seja, a interação elétron-elétron é tratada de forma média. Assim uma pequena parte da energia total não é obtida dentro do método de HF, mesmo com o melhor determinante de Slater.

Uma consequência direta da aplicação do determinante de Slater é que o método Hartree-Fock não leva em consideração o efeito da correlação eletrônica, ou seja, trata os elétrons como funções independentes, assim uma parte da energia do sistema é negligenciada, essa energia é denominada energia de correlação eletrônica.

A energia de correlação eletrônica é definida conforme a equação 29.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (29)$$

onde E_{exata} é a energia exata não relativista, e E_{HF} é a energia no chamado limite HF. Com isso, o objetivo central é resgatar ao máximo a E_{corr} . Além dos métodos baseados na teoria do funcional da densidade, que utilizam a densidade eletrônica ao invés da função de onda, também há os chamados métodos pós-HF que visa recuperar a energia de correlação eletrônica. Entre esses métodos podemos citar: O método *coupled cluster* (CC), Interações de Configurações (*Configurations interactions*-CI) e Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (*Perturbation Theory of Moller-Plesset* – MPPT).

3.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Como mencionado anteriormente, no método Hartree-Fock é um tratamento incompleto, visto que, as interações entre os elétrons são consideradas como valores médios enquanto as interações reais são instantâneas, assim, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) surgiu como alternativa para melhorar os resultados em relação ao método Hartree-Fock ao inserir o termo do potencial de troca e correlação.

Entre os principais objetivos da mecânica quântica estão os de prever propriedades moleculares e explicar a natureza das ligações químicas, nesse contexto a Teoria do funcional da densidade (DFT) surgiu como alternativa viável ao estudo das propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A DFT é uma construção teórica que visa resolver a equação de Schrödinger com base na densidade eletrônica ρ , um observável mecânico-quântico que descreve a distribuição de carga em uma molécula, a partir de uma formulação mais acessível em termos da Química Descritiva (MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

A Teoria de Drude (DRUDE, 1900) de metais foi provavelmente a primeira tentativa de se usar a densidade eletrônica como variável básica na descrição de um sistema eletrônico. Isto aconteceu apenas três anos depois da descoberta do elétron por Thompson em 1897. Drude aplicou a teoria cinética dos gases a um metal, considerado como um gás homogêneo de elétrons, para desenvolver a sua teoria sob

condução térmica e elétrica. Da mesma forma que na teoria cinética dos gases, as interações elétron-elétron e elétron-íon eram desprezadas. Mais tarde, Sommerfeld usou a distribuição quântica de Fermi-Dirac no lugar da distribuição clássica de Maxwell-Boltzman para a distribuição da velocidade eletrônica no modelo de Drude. O modelo de Drude-Sommerfeld (SOMMEFELD, 1927) continha várias simplificações e, conseqüentemente, não foi possível fazer uma descrição precisa de um sólido a partir deste modelo, embora ele tenha sido considerado como um grande avanço naquela época.

O Próximo passo foi uma aproximação baseada na densidade eletrônica proposta por Thomas (1927) e Fermi (1927), essa aproximação foi decisiva para o surgimento da DFT. Esses dois pesquisadores, trabalhando de forma independente, empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, o qual ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi ou primeira teoria do funcional da densidade. Apesar da baixa qualidade das previsões para sistemas reais, este modelo é o precursor da moderna Teoria do Funcional da Densidade.

Nesse modelo, a densidade eletrônica é obtida considerando-se um gás uniforme de elétrons, que é descrito por um sistema contendo n elétrons contidos em um volume (V) no limite quando $n \rightarrow \infty$ e $V \rightarrow \infty$, de densidade eletrônica $\rho = n / V$ constante (LUCENA, 2008). Sabe-se então, que a energia total do sistema é descrita como um funcional de densidade do sistema que simplifica a resolução de sistemas multieletrônicos, através do desacoplamento da energia cinética e potencial como mostra a equação 30.

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] \quad (30)$$

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 equação 30 é um funcional de densidade e cada um é representado da seguinte forma:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (31)$$

$$E_{ne}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(\mathbf{r})}{|R_a - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (32)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (33)$$

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

Apesar do modelo de Thomas-Fermi ter sido de grande importância para o desenvolvimento do formalismo DFT, o modelo apresenta dois problemas que comprometem bastante os resultados:

- (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 modelo foi aprimorado em 1930 por Dirac (Dirac, 1930), ao considerar o termo de troca que tem a forma:

$$K_D[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (34)$$

onde $C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$, assim C_X é constante.

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

$$E_{TFD}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K_D[\rho] \quad (35)$$

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:

$$K_S[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (36)$$

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.

A Teoria do Funcional da Densidade - DFT, (*Density Functional Theory*), foi desenvolvida a partir dos teoremas de Hohenberg e Kohn em 1964. Esse método utiliza a densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável para o cálculo da equação de

Schrödinger e se enquadra em uma classe de métodos de cálculos de estrutura eletrônica com elevada potencialidade (CRAMER, 2004). O conhecimento da densidade do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons permite deduzir, a menos de uma constante, o potencial externo no qual os elétrons residem (HOHENBERG E KOHN, 1964).

Utilizando este teorema e sabendo-se que todos os outros termos do hamiltoniano que representa um sistema de muitos elétrons podem ser escritos, em princípio, como um funcional único da densidade eletrônica, conclui-se que o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental determina completamente o problema de um sistema de muitos corpos.

Para estabelecer a dependência da densidade com a energia foram desenvolvidos por Hohenberg-Kohn dois teoremas fundamentais:

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.

A equação geral de Kohn-Sham (KS) para a energia eletrônica do estado fundamental obtida pela DFT pode ser escrita conforme a equação (35):

$$E_e^{(0)} = E[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (37)$$

\hat{V}_{ext} Corresponde ao potencial externo e $F[\rho]$ é o funcional da densidade que independe do potencial externo. Os termos (\hat{V}_{ext} e $F[\rho]$) compreende a parte

desafiadora do formalismo da DFT, o potencial externo precisa ser calculado e a representação analítica para o funcional $F[\rho]$ ainda é um termo desconhecido.

A partir da densidade determina-se o potencial externo, posteriormente, definir o Hamiltoniano e, subsequentemente, sua função de onda. O formalismo da DFT não é simples e chega a ser comparado ao formalismo dos orbitais moleculares para sistemas multieletrônicos. A vantagem associada ao seu sucesso vem da proposta de Kohn-Sham que calculou o funcional da energia cinética baseada no mesmo formalismo do método Hartree-Fock (o conceito de partículas independentes).

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:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (38)$$

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:

$$\hat{h}_i^{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (39)$$

onde \hat{h}_i^{KS} é o operador de um elétron de Kohn-Sham, descrito como:

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V^{XC} \quad (40)$$

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:

$$\sum_v^N (K_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}\varepsilon_i) c_{\nu i} = 0 \quad \Rightarrow \quad |K_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}\varepsilon_i| = 0 \quad (41)$$

onde $K_{\mu\nu}$ corresponde aos elementos de matriz associados ao operador de Kohn-Sham, sendo m 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 auto-consistente. 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.

3.5.1 APROXIMAÇÕES DOS POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

É importante lembrar que a DFT necessita de aproximações para o potencial de troca e correlação E^{XC} , uma vez que o mesmo não possui expressão analítica conhecida. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo desconhecido estão a Aproximação da Densidade Local (LDA) e um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

3.5.1.1 Aproximação da densidade local (LDA)

A energia de troca e correlação na Aproximação da Densidade Local (LDA) é escrita como:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) e_{XC}[\rho(r)] dr \quad (42)$$

Onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica no ponto r e $e_{XC}[\rho(r)]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ .

Na LDA o termo de troca e correlação é subdividido em:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = e_x[\rho] + e_c[\rho] \quad (43)$$

Onde a energia de troca $e_x[\rho(\vec{r}, x)]$ é dada por:

$$e_x[\rho] = \frac{-0,548}{r_s} \quad (44)$$

E o termo referente à correlação eletrônica $e_c[\rho(\vec{r}, x)]$ foi estimado por Ceperley e Alder (1980):

$$e_c[\rho(\vec{r}, x)] = \frac{-0,44}{r_s + 0,48} \quad (45)$$

Onde r_s é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução:

$$r_s = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \rho \right) \right]^{-\frac{3}{4}} \quad (46)$$

Os métodos LDA reproduzem muito bem o comportamento químico dos sistemas onde a densidade eletrônica é uniforme. 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 da aproximação do gradiente generalizado.

3.5.1.2 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). Essa aproximação considera além da densidade eletrônica $\rho(r)$ no ponto r , o gradiente da densidade eletrônica $\vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))$, onde a densidade de

energia de troca e correlação está sendo calculada. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{XC}[\rho] = e_{XC}[\rho(r), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))]dr \quad (47)$$

Ao contrário da aproximação LDA, onde existe um único $e_{XC}[\rho(r)]$, na aproximação GGA existem diferentes parametrizações para $e_{XC}[\rho(r), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))]$ que originam funcionais diferentes. 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, $\vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))$, no modelo de gás de elétrons. No entanto, a parametrização GGA mais usual é a desenvolvida por Perdew, Burke & Ernzerhof (1996).

3.5.2 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 ver visto na equação abaixo:

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

Desta forma, um funcional híbrido é um funcional de troca e correlação que adiciona uma parcela exata de troca da teoria Hartree-Fock com o termo de troca e correlação de outras fontes, como por exemplo, LDA ou empírica.

Becker percebeu as vantagens em mesclar os métodos Hartree-Fock e DFT, dando origem aos métodos híbridos (BECHE, 1993). Um dos funcionais híbridos que se popularizou é conhecido como B3LYP, funcional que contém um termo de troca desenvolvido por Becke (indicado pela letra B), um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) e, ainda, três parâmetros empíricos

escolhidos para otimizar sua performance indicados pelo número 3. (LEE, et. All, 1988).

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

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

Após o desenvolvimento de funcionais híbridos, surgiram os funcionais meta-GGAs que utilizam a derivada de segunda ordem ($|\nabla\psi_i(r)|^2$), chamado de laplaciano ou a densidade de energia cinética como mostrado na equação abaixo:

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

3.5.3 FUNCIONAIS *DOUBLE - HYBRID*

Grimme (2006) criou o conceito dos funcionais duplamente híbridos, do inglês, *double hybrid*. Esses funcionais incluem parte da energia de troca HF e acrescentam uma parcela da energia de correlação calculada com um método *ab initio*, geralmente MP2, como mostra a equação abaixo:

$$E_{XC}^{DH} = a_x E_X^{HF} + (1 - a_x) E_x[n] + (1 - a_c) E_c[n] + a_c E_c^{MP2} \quad (51)$$

Dentre os funcionais da classe dos *double-hybrid* podemos citar, o B2PLYP, B2KPLYP e B2GPPLYP. Um dos funcionais híbridos que se popularizou é conhecido como B2PLYP, funcional que contém um termo de troca $E_x[n]$ desenvolvido por Becke (BECHE, 1993), (indicado pela letra B), um termo de correlação $E_c[n]$ desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) e, ainda, 2 parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 2, $a_x=0,53$ e $a_c=0,27$). Assim para o funcional B2PLYP teremos:

$$E_{XC}^{B2PLYP} = 0,53 \cdot E_X^{BECHE} + 0,47 \cdot E_X^{HF} + 0,73 \cdot E_C^{Lee-Yang-Parr} + 0,27 \cdot E_X^{MP2} \quad (52)$$

O funcional B2PLYP supera a maioria dos outros funcionais em termos de custo computacional e é mais robusto frente a situações mais complexas, por isso, vem

sendo bastante empregado em sistemas com complexos, metais de transição e mecanismos de reação (GRIMME; NEESE, 2007).

3.6 CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE

Escolher um conjunto de funções de base adequada é essencial para a obtenção de resultados satisfatórios para um sistema em estudo na química quântica computacional. De acordo com Bachrach (2007), a escolha adequada do tipo e número de funções de base deve ser feita com base nas propriedades que se deseja calcular, bem como recursos computacionais disponíveis. De modo que esta nem sempre é uma tarefa fácil.

Existem dois tipos de funções de base comumente utilizados em cálculos de estruturas eletrônicas: funções de Slater (ou STO, do inglês “Slater *Type Orbitals*”) e funções gaussianas (ou GTO, do inglês “Gaussian *Type Orbitals*”). Suas formas, em coordenadas esféricas, são respectivamente:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (53)$$

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}e^{-\zeta r^2} \quad (54)$$

onde N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}$ são funções chamadas harmônicos esféricos, n é o número quântico principal que indica o nível de energia do elétron, l é o momento angular que corresponde ao subnível de energia do elétron, m é o componente do momento angular que está associado à região de máxima probabilidade de se encontrar o elétron e ζ (zeta) é chamado expoente do orbital.

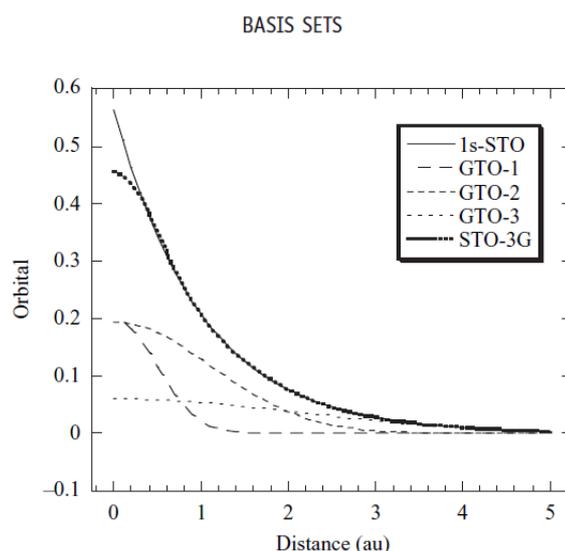
As funções do tipo STO apresentam um comportamento assintótico desejável na região próxima ao núcleo, representado pelo *cúspide* nesta região. Contudo, o tratamento matemático para as integrais de dois elétrons de mais de um centro torna o uso das STO's impraticáveis do ponto de vista do custo computacional.

Funções GTO's dependem de r na forma $e^{-\zeta r^2}$, e essa dependência quadrática faz com que a função decaia rapidamente a medida que se afasta do núcleo, e na região próxima a ele a *cúspide* desaparece dando lugar a um “declive”. A dependência quadrática das GTO's resulta em uma simplificação nos cálculos das integrais de

vários centros, uma vez que o produto de duas ou mais funções gaussianas é outra gaussiana (CRAMER, 2004). Estas características empobrecem a descrição do sistema físico, embora torne possível obter as integrais de dois elétrons de maneira viável.

Funções gaussianas não possuem o comportamento assintótico correto, diferente das funções de Slater. Contudo, as GTO são computacionalmente viáveis, o que não acontece com as STO. Para unir a qualidade física da STO com o baixo custo da GTO é feita uma combinação das funções GTOs para aproximá-las das funções STOs.

Figura 2: Funções gaussianas combinadas simulando uma função do tipo STO. (JENSEN, 2007)



A utilização direta de gaussianas primitivas em cálculos moleculares é pouco prática devido ao tamanho do conjunto de base resultante e o número de integrais de um e dois elétrons a serem utilizados ou armazenados. Uma solução consiste em se combinar as gaussianas primitivas (PGTO, do inglês “*Primitive Gaussian Type Orbitals*”) para formar conjuntos contraídos (CGTO, do inglês “*Contracted Gaussian Type Orbitals*”):

$$\chi^{(CGTO)} = \sum_i^k a_i \chi_i^{(PGTO)} \quad (55)$$

A base é um conjunto de orbitais atômicos inscritos na forma de equações matemáticas. Uma base com apenas uma função para cada orbital atômico é

denominada base mínima. Uma base com duas funções ou dois conjuntos contraídos para cada orbital é denominada *duplo-zeta* (DZ, do inglês “*double zeta*”), uma base com três funções ou três conjuntos contraídos é denominada *triplo-zeta* (TZ, do inglês “*triple-zeta*”), e assim por diante.

Enquanto as camadas internas apresentam apenas um conjunto contraído, as de valência, possuem dois, três, ou mais conjuntos. Neste caso, as funções são denominadas *duplo-zeta* de valência desdobrada (DZV, do inglês “*double zeta valence*” ou “*split-valence*”), *triplo-zeta* de valência (TZV, *triple zeta valence*). Além disso, para descrever as mudanças na nuvem eletrônica quando da formação da ligação química são usadas funções de base adicionais denominadas de funções de polarização e difusas.

Dentre as bases de valência desdobrada, também conhecida como bases de Pople, tomando como exemplo a base 6-311+G*, temos nesse caso uma base triplo-zeta, ela descreve os orbitais de caroço através da combinação linear de seis gaussianas primitivas e os orbitais de valência, com três gaussianas combinadas para parte contraída e duas gaussianas independentes para a parte difusa. Nesses conjuntos de base, a função difusa é denotada pelo símbolo “+”, indicando adição de funções *s* e *p* para átomos diferentes do hidrogênio. As funções de polarização são representadas por “*” incluindo orbitais *d* para átomos pesados (incluindo orbitais *f* para o ferro, por exemplo); uma forma alternativa é substituir “*” por (*d*). Existe ainda a combinação de bases difusas com bases polarizadas, por exemplo 6-311+G*. Importante mencionar que quanto maior for a base maior será o custo computacional.

Também existe as bases de Dunning, que é o conjunto de base chamado de base correlacionada pois são obtidas a partir de cálculos *ab initio* correlacionados, sendo, dessa forma, denominados como consistente com a correlação (cc, do inglês *correlation consistent*). Essas funções são classificadas de acordo com o número de funções contraídas, de acordo com a notação cc-pVxZ, onde x representa as funções com valência polarizada com duplo, triplo, quádruplo, quádruplo, quádruplo e sêxtuplo zeta, respectivamente. Por fim, o cálculo usando essa base pode ser melhorado introduzindo funções difusas, por meio da adição do prefixo *aug* (do inglês, *augmented*) na notação da base.

3.7 ANÁLISE POPULACIONAL

Nos métodos descritos até aqui, observamos várias formas de obter soluções para a equação de Schrödinger, ou seja, as funções de onda ou densidade eletrônica para os métodos DFT e suas respectivas energias, no entanto ainda existem outras propriedades que podem ser calculadas, entre elas as cargas atômicas utilizadas para descrever reatividades e características estruturais das moléculas (BACHRACH, 1994).

A análise populacional de Mulliken é a mais tradicional e estudada metodologia de análise de cargas atômicas baseada na teoria dos orbitais moleculares. Segundo este formalismo, considera-se os orbitais moleculares como uma combinação linear de funções de base onde os coeficientes são determinados pelo método Hartree-Fock.

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^k (c_{si}\chi_s) = c_{1i}\chi_s + c_{2i}\chi_s + c_{ki}\chi_k \quad (56)$$

Para os quais c_{si} são coeficientes e χ_s representam uma função de base, normalmente do tipo Gaussiana.

Logo a densidade de probabilidade associada ao enésimo orbital molecular é dada pelo quadrado da função de onda

$$\begin{aligned} |\Psi_i|^2 &= \sum_{s=1}^K \sum_{t=1}^K c_{si}c_{ti} \chi_s \chi_t = c_{1i}^2 \chi_1^2 + c_{2i}^2 \chi_2^2 \\ &= 2c_{1i}c_{2i} \chi_1 \chi_2 + 2c_{1i}c_{3i} \chi_1 \chi_3 + \dots \end{aligned} \quad (57)$$

Onde os coeficientes são assumidos como números reais.

Através da integração da equação (55) obtemos:

$$1 = \sum_{s=1}^K \sum_{t=1}^K c_{si}c_{ti} S_{st} = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 = 2c_{1i}c_{2i} S_{12} + 2c_{1i}c_{3i} S_{13} + 2c_{2i}c_{3i} S_{23} + \dots \quad (58)$$

Sendo que S_{st} é a integral de recobrimento entre as funções s e t, considerando que $S_{st} = 1$ quando $s=t$.

Mulliken propôs pela equação acima que um elétron em um orbital Ψ_i contribua em c_{1i}^2 para a população de χ_1 , c_{2i}^2 para a população de χ_2 e assim por diante. Da mesma forma este elétron $2c_{1i}c_{2i}S_{12}$ para a população de sobreposição entre χ_1 e χ_2 , $2c_{1i}c_{3i}S_{13}$ para a população de sobreposição de χ_1 e χ_3 , e assim sucessivamente.

Assim sendo n_i o número de elétron no orbital molecular Ψ_i com $n_i = 0,1,2 \dots$, pode-se dividir a população eletrônica nesse orbital em uma parcela associada a uma função de base em particular centrada em um núcleo ($n_{s,i}$) e uma parcela de sobreposição entre as funções de base distintas ($n_{st,i}$) de forma que

$$n_{s,i} = n_i c_{si}^2 \quad (59)$$

$$n_{st,i} = 2n_i c_{si} c_{ti} S_{st} \quad (60)$$

Logo a população de N_s associado com a s -ésima função de base e definida a partir das contribuições mostradas nas equações (59) e (60) como:

$$N_s = \sum_i n_{s,i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{t \neq s} n_{st,i} \quad (61)$$

Então, a população eletrônica de N_A de um átomo A é definida como um somatório das populações N_s associadas as funções de base centradas nesse átomo.

$$N_A = \sum_{s \in A} N_s \quad (62)$$

Finalmente, a carga do átomo A, q_A é obtida pela subtração entre a população eletrônica e a carga nuclear Z_A , assim podemos escrever:

$$q_A = Z_A - N_A \quad (63)$$

A análise populacional de Mulliken baseia-se na teoria dos orbitais moleculares e apresenta grande facilidade ao ser calculada, além disso, todas as variáveis necessárias para efetuar a análise populacional são obtidas diretamente da função de onda sem a necessidade de custos computacionais extras, nesse sentido, tornou-se um método atrativo e amplamente difundido com relação ao formalismo de carga.

Contudo esse método possui algumas limitações que estão relacionadas a população de recobrimento em contribuições atômicas, ao considerar que a população eletrônica é igualmente dividida entre dois átomos, o que não pode ser aplicado para átomos com diferentes eletronegatividades.

Com o objetivo de reduzir os problemas presentes na análise populacional de Mulliken, foram propostas várias modificações no método original, dentre elas está à Análise Populacional Natural (NPA, do inglês *Natural Populational Analysis*), que faz uma análise populacional usando o método NBO (*Natural Bond Orbital*) discutido na próxima seção.

3.8 MÉTODO NBO

Com o objetivo de minimizar os problemas da análise populacional de Mulliken, Reed, Weinstock e Weinhold (1985) desenvolveram um método baseado em uma construção de orbitais que utiliza um procedimento mais complexo na partição da densidade eletrônica. Esse método é bastante utilizado na análise populacional de cargas em moléculas como também em estudos de transferência de elétrons.

Os orbitais naturais podem ser utilizados para realizar a distribuição dos elétrons em orbitais atômicos e moleculares, podendo assim obter informações sobre as cargas atômicas e ligações químicas. As análises NAO (do inglês, *Natural Atomic Orbitals*) e (NBO, do inglês *Natural Bond Orbitals*) utilizam a matriz de densidade de um elétron para definir o formato dos orbitais atômicos em um ambiente molecular.

Os orbitais naturais são assim chamados porque são “escolhidos” pela própria função de onda como ideais para sua descrição, isto é, a função é a única informação que aparece em sua definição. Outra caracterização para os orbitais naturais assiste no fato de eles serem os orbitais de máxima ocupação. Tomando, especificamente, os NBO's, eles são orbitais localizados de poucos centros (tipicamente 1 ou 2) e de máxima ocupação que são compostos a partir dos orbitais naturais híbridos (NHO's). Estes, por sua vez, formam-se a partir da combinação linear otimizada dos NAO's em um dado átomo.

Podemos assumir uma matriz de densidade blocada nas funções de base centradas no átomo que se deseja encontrar a carga.

$$D = \begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \dots \\ D^{AB} & D^{BB} & D^{BC} & \dots \\ D^{AC} & D^{BC} & D^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \ddots \end{pmatrix} \quad (64)$$

Os orbitais atômicos naturais do átomo *A* serão identificados como aquele que diagonalizam o bloco D^{AA} , do átomo *B* os que diagonalizam o bloco D^{BB} e assim sucessivamente. Na maioria das vezes, estes NAO's não são ortogonais, e, portanto o número de orbitais ocupados não corresponde ao número total de elétrons.

O conjunto final de orbitais ortogonais, são denominados de NAO's. Dessa forma, os elementos da diagonal da matriz densidade correspondem a análise populacional, onde a carga atômica é obtida somando-se as contribuições de orbitais, que pertencem a um centro específico.

Os NAO's podem ser divididos em dois grupos, um deles chamado de base natural mínima que são orbitais atômicos para os átomos isolados, sendo estes altamente ocupados e um conjunto de orbitais naturais de Rydberg, que apresentam ocupação infinita.

Conhecendo os NBO's, estes podem ser descritos como combinações lineares dos NAO's, gerando uma visualização localizada de quais orbitais estão participando da ligação.

4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Neste trabalho todos os cálculos foram realizados via acesso remoto em computadores com as seguintes configurações:

- Cluster de computadores do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) composto por 40 nós computacionais SMP modelo IBM P750, com processadores Power7 de 3,55 GHz e 128 GB de memória RAM.
- Cluster de computadores do grupo de pesquisa em química teoria computacional (GPQTC-UFPB/UEPB), Campus II da Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB, composto por 10x estações de cálculo Intel Xeon (8 núcleos, com 8 GB DDR2 FBDIMM, HD 750 GB); 1x estação de cálculo AMD (FX OctaCore, 8 GB DDR3, HD 1 TB); 1x Intel Core i7 (8 núcleos, 16 threads, 32 GB DDR4, HD 2 TB), 1x AMD Ryzen 2700 (8 núcleos, 16 threads, 32 GB DDR4, SSD 500 GB), tudo isso controlado por um *frontend* Intel Core i5 com HD 2 TB com sistema de fila SGE (Oracle Grid Engine).
- Cluster de computadores do Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas (LMMRQ - UFPB), campus I da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, composto por dois computadores, cada um com 40 processadores do tipo Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2670 v2 @ 2.50GHz e 64 GB de memória RAM; quatro computadores, sendo dois computadores com 64 processadores AMD Opteron(tm) Processor 6380 2.50GHz e 64 GB de memória RAM, e outros dois com 24 processadores do tipo Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2630 v2 @ 2.60GHz e 64 GB de memória RAM;

Inicialmente foram construídas as moléculas cisteína desprotonada [Cis-H]⁻ e ozônio O₃ no programa de visualização Gaussview versão 5.0. Em seguida, foram realizados cálculos para otimização de geometria e análise das frequências para cada ponto estacionário utilizando o funcional UB2PLYP e a função de base aug-cc-pVDZ. Para encontrar os estados de transição foram realizados cálculos de *scan* explorando várias coordenadas com o objetivo de encontrar o ponto de máximo mais próximo

possível de uma geometria do estado de transição. Para confirmar a conexão entre os estados de transição e os seus respectivos reagentes, intermediários e produtos, foram realizados cálculos IRC (*Intrinsic reaction coordinate*). Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 09 (G09), revisão D.01 com seus critérios padrões (FRISCH, TRUCKS, et al., 2009).

Para caracterizar a estrutura no ponto de cruzamento, o cálculo de otimização e frequência do ponto estacionário MECP (*Minimum Energy Crossing Point*) foi feito utilizando o programa Orca, versão 3.0.1. Em seguida, foi realizado o cálculo *single-point* no estado de spin singleto e tripleto no programa Gaussian e calculado a média das energias nos dois estados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

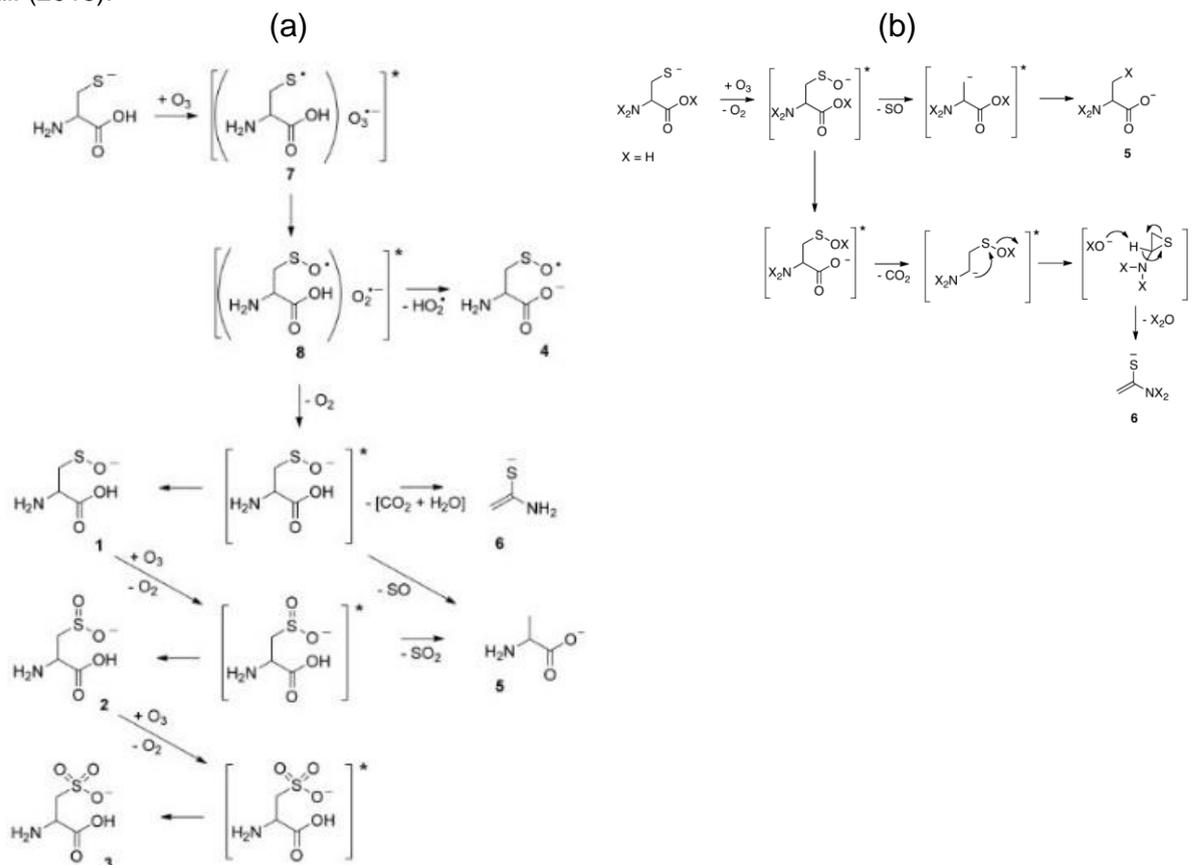
5.1 O MECANISMO REACIONAL

A reação entre o ozônio e a cisteína desprotonada leva a formação de seis produtos distintos através de diferentes canais de reação em fase gás (KHAIRALLAH, *et al.* 2015). Para explicitar as espécies intermediárias formadas ao longo da reação, e assim elucidar a reatividade intrínseca, foram utilizadas as ferramentas computacionais que fazem uso dos métodos de estrutura eletrônica. Nessa reação, a interação da cisteína desprotonada [Cys-H]⁻ com o ozônio molecular (O₃), no estado singlete (¹Δ_g), leva a formação de vários produtos após a abstração de vários átomos de oxigênio pela cisteína, a saber:

- ânions de sulfenato (1), sulfinato (2) e sulfonato de cisteína (3);
- ânion radical de sulfenato formado pela saída de um radical hidroperoxila (4);
- ânion Alanina C₃H₆NO₂⁻ (5) e o produto C₂H₄NS⁻ (6).

Os números entre parênteses identificam as estruturas dos compostos formados na reação mostrada na figura 3 (a - b) que esquematiza o mecanismo proposto no trabalho experimental de Khairallah e colaboradores da reação em fase gasosa da cisteína desprotonada com o ozônio. Nesse mecanismo proposto, Khairallah e colaboradores sugerem que a etapa chave desta reação está na transferência de elétron da cisteína desprotonada para o ozônio, levando a formação da cisteína desprotonada na forma radicalar complexada com o ânion radical ozônio (primeiro complexo formado na Figura 3a).

Figura 3: Mecanismo proposto para a reação em fase gasosa da cisteína desprotonada com o ozônio (a) para a formação dos produtos 1, 2, 3 e 4; e (b) dos produtos 5 e 6. Adaptado de KHAIRALLAH, *et al.* (2015).



Nesse ponto, é importante comentar que a transferência do elétron implica numa mudança do estado de spin singlete para o tripleto ao longo da reação. O estado de spin singlete está presente antes da transferência do elétron na interação íon-dipolo $[\text{Cisteína} \cdots \text{O}_3]^-$, e corresponde ao estado onde todos os elétrons estão emparelhados, após a saída do elétron da cisteína para o ozônio, dois elétrons permanecem desemparelhados (estado de spin tripleto) para configurar a formação dos radicais, $[\text{Cisteína}^\bullet \cdots \text{O}_3^{\bullet-}]$. Cabe destacar também que a formação do produto ânion radical sulfenato e um radical hidroperoxila implica na transferência de elétron como uma etapa chave, levando a mudança do estado de spin. Para elucidar em que ponto da reação ocorre essa mudança no estado de spin é necessário investigar o cruzamento da curva de energia potencial no estado de spin singlete e tripleto bem como caracterizar o ponto de cruzamento através do cálculo MECP.

O problema da contaminação de spin ocorre ao utilizar o formalismo *unrestricted* para tratar sistemas de camada aberta. Para verificar a confiança das estruturas e as suas respectivas energias, os valores do operador spin ($\langle S^2 \rangle$) foram analisados. O valor esperado para esse operador é $S(S+1)$. Assim sendo, para os

estados de spin singlete, dubleto e tripleto, os valores esperados são $\langle S^2 \rangle = 0,0$; $\langle S^2 \rangle = 0,75$; $\langle S^2 \rangle = 2,0$, respectivamente. Como pode ser visto na Tabela 1, o valor do $\langle S^2 \rangle$ de todos os pontos estacionários apresentam uma baixa contaminação de spin. Assim, pode-se dizer que as energias e as estruturas são bem descritas com o funcional UB2PLYP.

Tabela 1. Valores do operador de spin ($\langle S^2 \rangle$) dos pontos estacionários.

| | | | |
|------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| ³ TS-6 | 2,080 | ¹ R | 0,000 |
| ³ PC | 2,028 | ¹ RC | 0,000 |
| ³ PC-1 | 2,032 | ¹ TS-1 | 0,000 |
| ³ P-3 | 2,008 | ¹ PC-1 | 0,000 |
| ³ RC | 2,022 | ¹ TS-7 | 0,000 |
| ³ TS-1 | 2,022 | ¹ PC-5 | 0,000 |
| ³ Int-1 | 2,020 | ¹ P-5 (a-b) | 0,000 |
| ³ TS-2 | 2,079 | ¹ SO ₂ | 0,000 |
| ³ Int-2 | 2,001 | ¹ TS-8 | 0,000 |
| ³ TS-3 | 2,029 | ¹ Int-6 | 0,000 |
| ³ PC-4 | 2,024 | ¹ TS-9 | 0,000 |
| ² P-1 | 0,764 | ¹ Int-7 | 0,000 |
| ² HO ₂ | 0,758 | ¹ TS-10 | 0,000 |
| ³ PC-3 | 2,021 | ¹ PC-6 | 0,000 |
| ³ Int-3 | 2,026 | ¹ TS-11 | 0,000 |
| ³ TS-4 | 2,114 | ¹ P-6 | 0,000 |
| ³ O ₂ | 2,021 | ¹ TS-5 | 0,000 |
| ³ PC-2 | 2,000 | ¹ Int-4 | 0,000 |
| ¹ P-2 | 0,000 | ¹ SO | 0,000 |
| ¹ P-2 | 0,000 | ¹ O ₃ | 0,000 |
| ¹ CO ₂ | 0,000 | ¹ H ₂ O | 0,000 |
| ¹ PC-1 | 0,000 | ¹ TS-12 | 0,000 |

O desempenho dos métodos de estrutura eletrônica utilizados neste trabalho foi utilizado para a obtenção da entalpia para a reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás. Os resultados são mostrados na Tabela 2. Os cálculos para a entalpia de reação para formação dos produtos ³P-5a e ³P-5b obtidos com o método UB2PLYP/aug-cc-pVDZ diferem apenas em ~ 2 kcal.mol⁻¹ e ~ 8 kcal.mol⁻¹, respectivamente, do valor experimental em fase gasosa (CHASE, 1998), (NGAUV *et al.*, 1977), (SABBAH & MINADAKIS, 1981). Esses resultados mostram que os métodos de estrutura eletrônica são apropriados tanto para descrição dos parâmetros estruturais como para propriedades termodinâmicas.

Tabela 2. Valores termodinâmicos para a reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás.

| PRODUTO | MÉTODO | ΔH (kcal/mol) |
|-------------------|---------------------------|-----------------------|
| ³ P-5a | UB2PLYP/aug-cc-pVDZ | -6.17 |
| ³ P-5a | EXPERIMENTAL ¹ | -4.37 |
| ³ P-5b | UB2PLYP/aug-cc-pVDZ | -118,85 |
| ³ P-5b | EXPERIMENTAL ¹ | -110,61 |

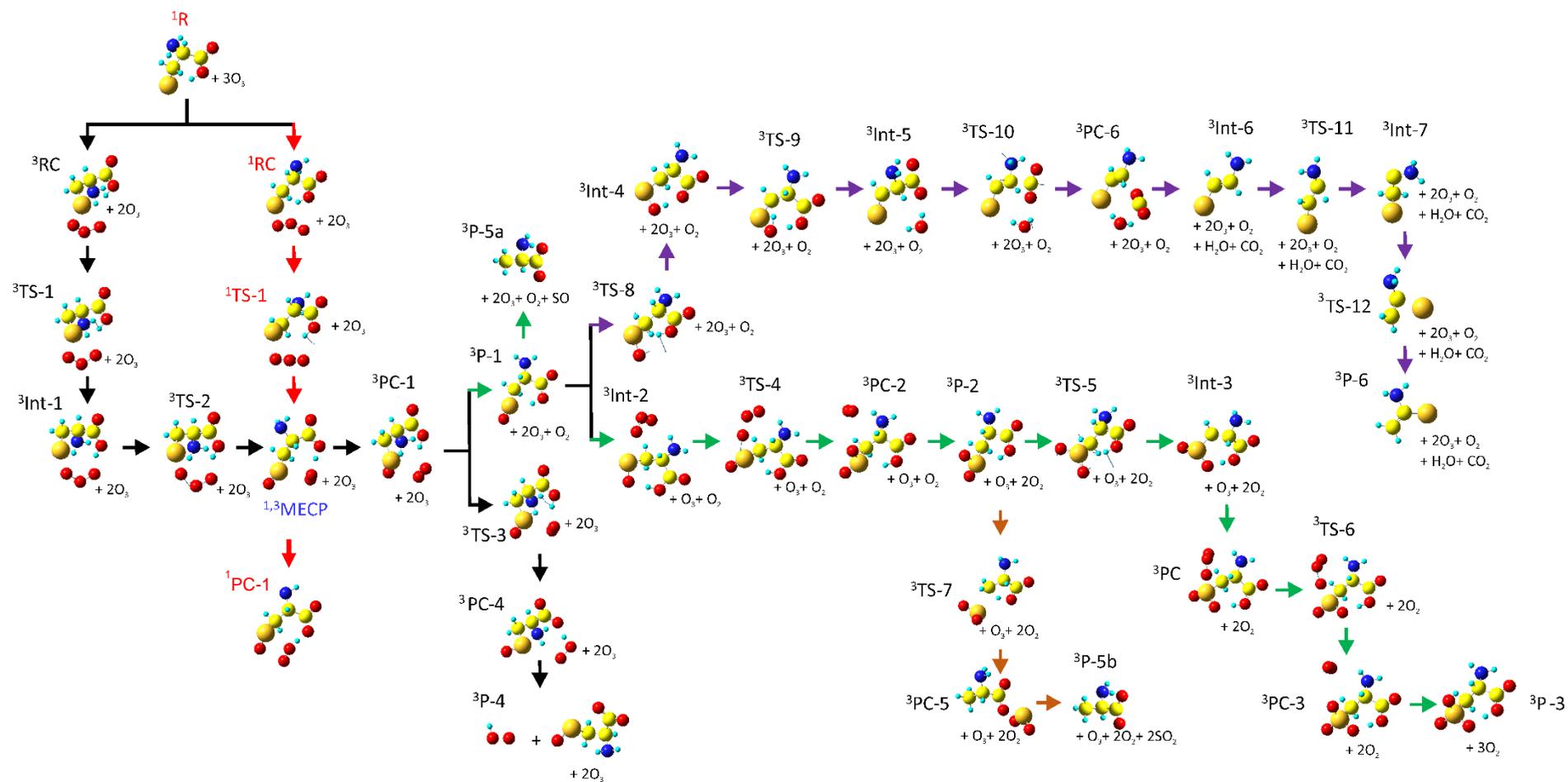
¹(BRADY, *et al.*, 2009), (CHASE, 1998), (NGAUV *et al.*, 1977), (SABBAH & MINADAKIS, 1981).

A seguir será discutido os caminhos de reação nos estados de spin singleto e tripleto levando em consideração a energia e a geometria dos pontos estacionários, além disso, também será levado em consideração a mudança de estado de spin através do cálculo MECP.

5.1.1 Perfil das curvas de energia potencial e os pontos estacionários

Todos as estruturas dos pontos estacionários (reagentes (R), complexo do reagente (RC) e dos produtos (PC), intermediários (Int), estado de transição (TS) e produtos (P)) caracterizados com o método de estrutura eletrônica UB2PLYP/aug-cc-pVDZ estão na Figura 4. Essas estruturas são os pontos estacionários principais formados durante a reação como uma consequência da forma como o O₃ interage com a cisteína desprotonada.

Figura 4: Estruturas dos pontos estacionários calculado no nível UB2PLYP/aug-cc-PVDZ.



Nas Figuras 5, 6 e 7 estão as energias relativas de todos os pontos estacionários relatados na Figura 4. Pode ser observado que todas as espécies são mais estáveis que os reagentes isolados, por isso os reagentes conseguem evoluir no sentido da formação dos produtos. No início da reação, o caminho singleto é favorecido devido aos menores valores de energia dos pontos estacionários quando comparados com a energia dos pontos estacionários no caminho tripleto. A partir dos reagentes separados (1R) ocorre a formação do complexo reagente (1RC) cuja natureza corresponde à de um complexo íon-dipolo formado a partir da interação do ânion cisteína desprotonada [Cisteína-H] $^-$ e o ozônio (O_3). Este complexo é $-18,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável do que os reagentes, enquanto o complexo reagente do estado de spin tripleto (3RC) é $-8,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que os reagentes. O fato de o complexo reagente apresentar uma energia menor no estado singleto que no tripleto é um indicativo que a reação tem o seu início favorecido na curva de energia potencial referente ao estado de spin singleto.

A partir do (1RC), observa-se a formação de um estado de transição ($^1TS-1$), com energia relativa de $-15,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esse estado de transição corresponde ao movimento de rotação do H-O na cisteína, e leva a interação do hidrogênio com o oxigênio do ozônio. A interação $H \cdots O_3$ é fundamental para desestabilizar a ligação entre os oxigênios do ozônio e levar a formação do 3O_2 . Embora o primeiro estado de transição no caminho tripleto ($^3TS-1$) tenha uma barreira menor ($0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ em relação ao 3RC) que do estado de transição no estado de spin singleto, o caminho no estado de spin tripleto não é o de menor energia, além disso, o caminho do estado de spin tripleto apresenta um segundo estado de transição ($^3TS-2$) com uma barreira de $8,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, por isso, até o ponto estacionário $^1TS-1$ a reação deve ocorrer na curva de energia potencial do estado de spin singleto, por ser o caminho de menor energia.

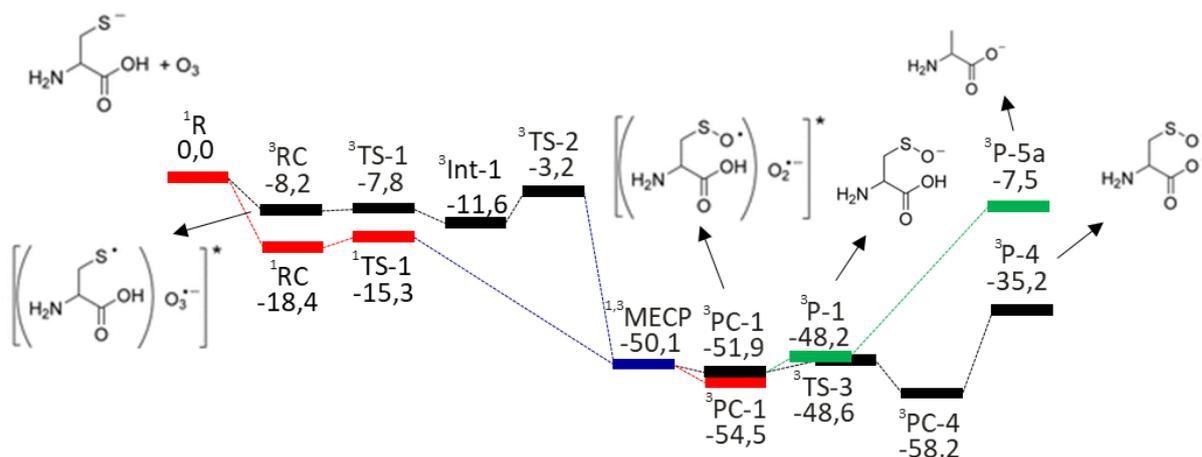
Após o ponto estacionário $^1TS-1$, a reação segue por uma região com uma curva de energia potencial suave, passando pelo MECP. Os pontos estacionários que caracterizam a suavidade na curva são: MECP, PC-1, P-1 e TS-3. Na estrutura do MECP a ligação $O \cdots O_2$ na molécula do ozônio é quebrada para formar o O_2 , cuja configuração eletrônica apresenta dois elétrons desemparelhados. Portanto, o oxigênio molecular é o responsável pela mudança de estado de spin no caminho da reação, e na região que configura a formação do MECP, a reação passa a ser governada pela mudança do estado de spin. A preferência pelo caminho da reação que leva a mudança do estado de spin também tem sido observada previamente na

reação de Haber-Weiss, onde a configuração eletrônica fundamental do oxigênio molecular é o responsável pela mudança do estado de spin (LEITÃO, VENTURA, SOUZA, RIVEROS & MONTE, 2017).

A diferença de energia entre o MECP e o $^3\text{PC-1}$ é de $1,8 \text{ kcalmol}^{-1}$. Essa pequena diferença de energia entre esses pontos estacionários confirma que a reação está numa região onde a mudança de spin é favorecida. Aliado ao fato dessa pequena diferença de energia entre o MECP e o $^3\text{PC-1}$, o oxigênio molecular está formado na geometria do MECP, possibilitando que a reação evolua sobre um caminho cujo o estado de spin é diferente do caminho que precede do MECP a partir do $^3\text{PC-1}$, que corresponde a formação do primeiro complexo do chamado mecanismo em cascata. Os cálculos de caracterização de carga NBO sugerem a formação do ânion superóxido com $-0,88$ de carga no O_2 .

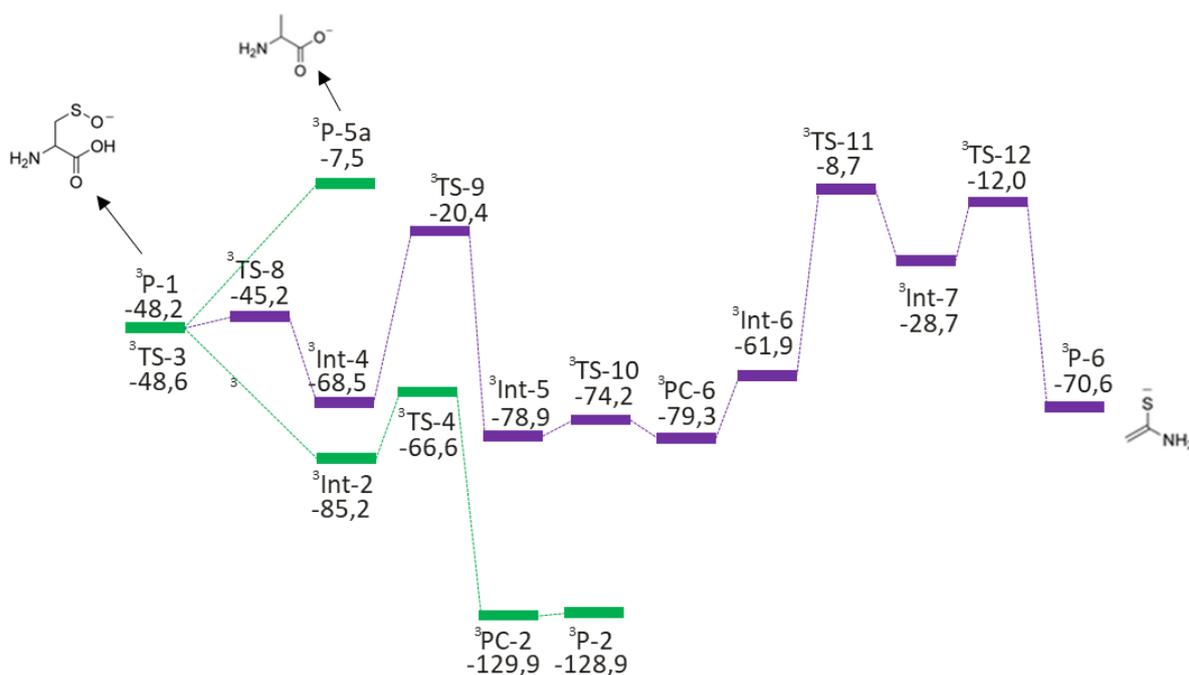
Nesse contexto, após o MECP a reação segue a curva de energia potencial no estado de spin tripleto e após formar o $^3\text{PC-1}$ segue por dois caminhos de reação diferentes com mesmo estado de spin. Um caminho leva a formação do P-5 no mecanismo proposto por Khairallah e colaboradores através do $^3\text{P-1} \rightarrow ^3\text{P-5a}$. O segundo caminho forma o produto ânion radical sulfenato de cisteína e o radical hidroperoxila ($^3\text{P-4}$) através da rota $^3\text{TS-3} \rightarrow ^3\text{PC-4}$. O $^3\text{TS-3}$ apresenta a frequência vibracional relativa ao estiramento responsável pela separação do $\text{H}\cdots\text{O}$ da cisteína e formação da ligação $\text{H} - \text{O}_2^{\bullet}$.

Figura 5: Perfil da energia potencial (PEP) no nível UB2PLYP/aug-cc-pVDZ que leva a formação dos produtos $^3\text{P-4}$ e $^3\text{P-5a}$. As energias relativas estão em kcal.mol^{-1} . As estruturas de Lewis no mecanismo proposto por Khairallah e colaboradores foram colocadas para indicar os correspondentes pontos estacionários que foram caracterizados.



A partir do $^3\text{P-1}$ a reação segue dois caminhos diferentes com mesmo estado de spin um deles segue para a formação do $^3\text{P-6}$ via o caminho $^3\text{TS-8} \rightarrow ^3\text{Int-4} \rightarrow ^3\text{TS-9} \rightarrow ^3\text{Int-5} \rightarrow ^3\text{TS-10} \rightarrow ^3\text{PC-6} \rightarrow ^3\text{Int-6} \rightarrow ^3\text{TS-11} \rightarrow ^3\text{Int-7} \rightarrow ^3\text{TS-12} \rightarrow ^3\text{P-6}$. No outro caminho é formado o segundo complexo ($^3\text{PC-2}$) do mecanismo em cascata a partir do $^3\text{Int-2} \rightarrow \text{TS-4}$. No $^3\text{Int-2}$ é utilizada uma segunda molécula de ozônio para atacar o enxofre do ânion sulfenato de cisteína e levar a formação do ânion sulfinato de cisteína e o oxigênio molecular ($^3\text{PC-2}$) seguindo da formação do $^3\text{P-2}$.

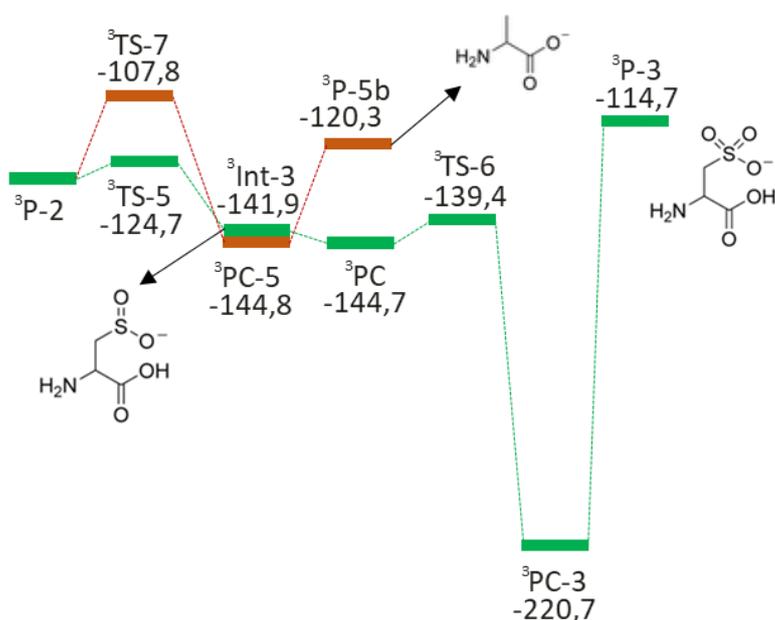
Figura 6: Perfil da energia potencial (PEP) no nível UB2PLYP/aug-cc-pVDZ que leva a formação dos produtos $^3\text{P-2}$, $^3\text{P-6}$ e $^3\text{P-5a}$. As energias relativas estão em kcal.mol⁻¹. As estruturas de Lewis no mecanismo proposto por Khairallah e colaboradores foram colocadas para indicar os correspondentes pontos estacionários que foram caracterizados.



Após o ponto estacionário $^3\text{P-2}$, há mais dois caminhos de reação competitivos entre si, onde um desses caminhos leva a última etapa do mecanismo em cascata, a saber $^3\text{TS-5} \rightarrow ^3\text{Int-3} \rightarrow ^3\text{PC} \rightarrow ^3\text{TS-6} \rightarrow ^3\text{PC-3} \rightarrow ^3\text{P-3}$. Os pontos estacionários $^3\text{TS-5} \rightarrow ^3\text{Int-3}$ descrevem a rotação interna do SO_2 , necessária para facilitar a interação da última molécula de ozônio com o ânion sulfinato de cisteína que ocorre no ponto ^3PC . O ânion sulfonato de cisteína e o oxigênio molecular é formado ao passar pelo $^3\text{TS-6}$ que apresenta o modo vibracional que quebra a ligação do ozônio ($\text{O} - \text{O}_2$) e leva a formação da ligação entre o oxigênio e o enxofre do ânion sulfinato de cisteína.

Por outro lado, o segundo caminho compreende a rota ${}^3\text{TS-7} \rightarrow {}^3\text{PC-5} \rightarrow {}^3\text{P-5b}$ que leva a formação $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}^-$ (${}^3\text{P-5b}$). Esse mesmo produto foi caracterizado em ${}^3\text{P-5a}$, porém, o ${}^3\text{P-5a}$ é formado com a saída direta do grupo SO enquanto o ${}^3\text{P-5b}$ é formado com a saída do SO_2 ao passar pelo estado de transição ${}^3\text{TS-7}$.

Figura 7: Perfil da energia potencial (PEP) no nível UB2PLYP/aug-cc-pVDZ que leva a formação dos produtos ${}^3\text{P-3}$, e ${}^3\text{P-5b}$. As energias relativas estão em kcal.mol^{-1} . As estruturas de Lewis no mecanismo proposto por Khairallah e colaboradores foram colocadas para indicar os correspondentes pontos estacionários que foram caracterizados.

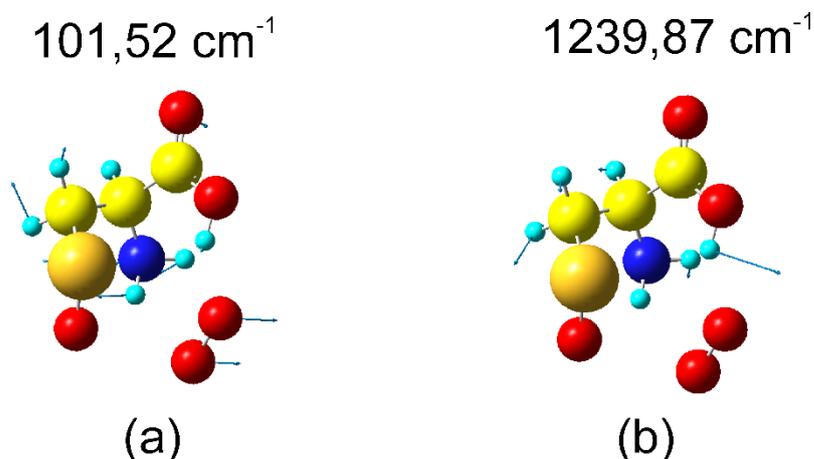


Com relação a seletividade dos caminhos de reação é necessário levar em consideração as frequências vibracionais do ponto estacionário onde ocorre a bifurcação para racionalizar o caminho reação preferencial. Com base nisso, pode ser feita as seguintes observações fazendo uso do perfil da energia potencial:

1. A partir do ${}^3\text{PC-1}$, um caminho de reação leva a formação do ${}^3\text{P-1}$ e o outro a formação do ${}^3\text{TS-3}$. Esses dois caminhos de reação competitivos surgem com uma barreira de $3,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $3,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, para o ${}^3\text{P-1}$ e o ${}^3\text{TS-3}$, respectivamente. A reação ao passar a última barreira ainda deverá transpor uma segunda barreira de energia ($\sim 23 \text{ kcal mol}^{-1}$) proveniente da quebra da interação do ânion radical sulfenato de cisteína com o radical hidropoxila para formar o produto ${}^3\text{P-4}$. Devido a elevada energia necessária para transpor a segunda barreira, a formação do ${}^3\text{P-1}$ deve ser favorecida em relação ao produto ${}^3\text{P-4}$. Fazendo uso das frequências vibracionais do ponto estacionário ${}^3\text{PC-1}$, observa-

se que ele apresenta um modo vibracional ($101,52 \text{ cm}^{-1}$) que leva a saída do O_2 (Figura 8-a) e outro modo ($1239,87 \text{ cm}^{-1}$) referente a rotação interna do grupo H – O da cisteína (Figura 8-b) para formar o HO_2^\bullet . Portanto, a partir do perfil da energia potencial combinado com o fato da frequência vibracional que leva a saída do O_2 ser energeticamente mais acessível, o produto majoritário deverá ser o $^3\text{P-1}$ em relação ao $^3\text{P-4}$. Esse resultado computacional está em conformidade com o resultado experimental dessa reação onde o produto $^3\text{P-1}$ apresenta um rendimento de 10% e 4% para o $^3\text{P-4}$. Neste mesmo trabalho experimental é discutido que na interação da primeira molécula de ozônio com a cisteína desprotonada, além do produto $^3\text{P-1}$ e $^3\text{P-4}$, o produto $^3\text{P-6}$ é formado, sendo este último produzido majoritariamente com rendimento de 36%. O caminho que leva a formação desse último produto exige a saída do O_2 . Por causa disso, esse caminho deve ser favorecido em relação a produção do ânion radical sulfenato de cisteína como uma consequência do mesmo modo vibracional do $^3\text{PC-1}$ que leva a complexação do O_2 , que por sua vez é facilmente acessível do ponto de vista energético. Com base nas energias relativas desses produtos pode ser destacado também a seguinte ordem crescente de estabilidade: $^3\text{P-1} < ^3\text{P-4} < ^3\text{P-6}$.

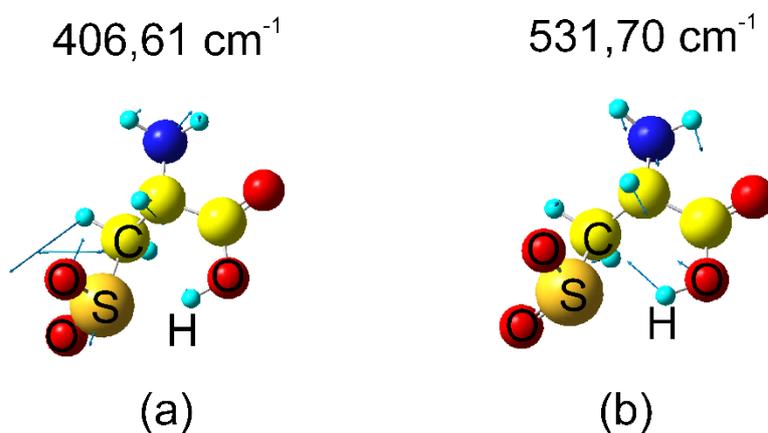
Figura 8: Modo translacional do oxigênio molecular em (a) e (b) modo rotacional do grupo H-O da estrutura do ânion sulfenato de cisteína



- No ponto estacionário $^3\text{P-2}$ há dois caminhos de reação que levam a formação de produtos diferentes. Dentre as frequências vibracionais desse ponto estacionário destaca-se o modo vibracional que corresponde ao estiramento da ligação entre o carbono e o enxofre do ânion sulfinato de cisteína com valor de $406,61 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 9-a) e o modo roto-vibracional do com valor de $513,70 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 9-b).

Como a primeira frequência é acessado mais facilmente, o caminho que leva a saída do SO₂ deve ser favorecido.

Figura 9: Estiramento da ligação entre o carbono e o enxofre (a) e (b) modo roto-vibracional da estrutura do ânion sulfonato de cisteína.



O perfil da curva de energia potencial mostrado na Figura 5 deixa claro que o caminho de reação no estado singlete é favorecido em comparação ao caminho tripleto antes do MECP. Dessa forma, a reação é permitida por spin até o MECP. Porém, a formação do ³P-1 a partir do caminho do estado de spin singlete só será possível com a mudança de estado de spin no MECP antes do ³Int-2 e ¹PC-1. Após algumas investigações descartamos a possibilidade da existência de um MECP entre ¹PC-1 e ³PC-2, assim não levamos em consideração a possibilidade de a reação seguir o caminho no estado de spin singlete até o ¹PC antes de mudar para o caminho no estado de spin tripleto.

6 CONCLUSÕES

A reação entre cisteína desprotonada e o ozônio implica em uma transferência de elétron. Porém, essa transferência intra-complexo ocorre após uma complexação inicial entre a cisteína desprotonada e o ozônio.

A partir dos métodos computacionais foi possível mostrar a dependência da reação com a mudança do estado de spin. O início da reação ocorre na curva de energia potencial do estado de spin singleto e no MECP há uma mudança do estado de spin singleto para o tripleto.

Os resultados mostraram que o método UB2PLYP/aug-cc-pVDZ é adequado para descrever e prever o cruzamento intersistema, fornecendo uma boa descrição para a reação. Além disso, o mecanismo proposto foi definido por duas curvas de energia potencial, onde todos pontos estacionários são mais estáveis do que os reagentes separados sugerindo um favorecimento para essa reação. O canal de reação favorecido corresponde a proibida por spin, uma vez que a reação forma os produtos em um estado de spin diferente dos reagentes.

Conclui-se ainda que a contaminação de spin é baixa para a metodologia aplicada aos sistemas estudados. Assim sendo, as energias obtidas são próximas das que se obteriam se a função de onda fosse autofunção do operador de spin.

7 PERSPECTIVAS

- Dar continuidade com a pesquisa com o estudo de mecanismos de reações químicas envolvendo radicais;
- Aplicar o modelo de recobrimento das ligações químicas aos mecanismos de reação (MOURA, 2013).
- Calcular a densidade de spin dos sistemas tripleto.

8 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6023: Informação e Documentação - Referências - Elaboração*. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.

ATKINS, P.W.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006, 965 p.

ATKINS, P.W.; de PAULA, J.; FRIEDMAN, Ronald. *QUANTA, MATTER, AND CHANGE: A Molecular Approach to Physical Chemistry*. Cengage Learning: New York, 2009. P. 173

BACHRACH, M. S. *Rev. comp. Chem.* 5 (1994) 171.

BACHRACH, M. S. *Computational organic chemistry*. John Wiley & Sons. 9, 2007.

BECKE, A. D. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 98(7), 1993.

BRADY, J. E.; RUSSEL, J. W. and HOLUM, J. H. *Química – a matéria e suas transformações*, vol. 1, 5ª. Edição, LTC: Rio de Janeiro, 2009.

CEPERLEY, D. M.; and ALDER B. J.; *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.*; Phys. Rev. Lett. 45, 566 – Published 18 August 1980.

CHASE, M.W., JR., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.

CRAMER, C. J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2ª ed., John Wiley & Sons, New York, 2004.

CUSTODIO, R.; *Uma forma simplificada de deduzir as equações de Hartree e Hartree-Fock.*; *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 7, 995-1001, 2015.

DIRAC, P. A.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*; 26, 376, 1930

DRUDE, P.; *Annalen der Physik* 1900, 1, 566. Drude, P.; *Annalen der Physik* 1900, 3, 369.

DZIK, W. I., BÖHMER, W., & DE BRUIN, B. *Spin States in Biochemistry and Inorganic Chemistry: Influence on Structure and Reactivity*, 103–129. 2015.

FANG, Y.; LIU, J. Reaction of Protonated Tyrosine with Electronically Excited Singlet Molecular Oxygen: An Experimental and Trajectory Study. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 11250–11261.

FURONES, M. Y. B., 2008. A theoretical study on the HSO₂ molecular system. PhD thesis, Universidade de Coimbra, UC, Portugal.

Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

FINLAYSON, B.J; PITTS, J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, San Diego, 2000.

GAGGIOLI, C. A., Belpassi, L., Tarantelli, F., Harvey, J. N., & Belanzoni, P. Spin-Forbidden Reactions: Adiabatic Transition States Using Spin-Orbit Coupled Density Functional Theory. *Chemistry - A European Journal*, 24(2017), 5006–5015.

GORDON, M.S.; FREITAG, M.A.; BANDYOPADHYAY, P.; JENSEN, J.H; KAIRYS, V.; STEVENS, W.J. *The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry*. *Phys. Chem.* v.105, 2001.

GRIMME, S. *The Journal of Chemical Physics*, 124, 034108, 2006.

GRIMME, S; Nesse, F.; Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. *J. Chem. Phys.* 127, 154116, 2007.

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

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

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

JOHN P. P.; KIERON B.; & MATTHIAS E.; *Generalized Gradient Approximation Made Simple*.; *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 – Published 28 October 1996; Erratum *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).

KIM, H. I.; Kim, H.; SHIN, Y. S.; BEEGLE, L. W.; JANG,S.S.; NEIDHOLDT,E. L.; GODDARD, W. A.; HEATH, J. R.; KANIK, I.; J. L. BEAUCHAMP, J.L. .; MULTISCALE AND MULTIPHYSICS COMPUTATIONAL FRAMEWORKS FOR NANO- AND BIO-SYSTEMS *Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2254

KHAIRALLAH, G. N.; Maccarone, T. A; Phan, H. T.; Benton, T. M.; Ly, T.; Da Silva, G.; et al. *Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 12947 –12951

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G., *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.

LEITÃO, E. F. V., VENTURA, E., DE SOUZA, M. A. F., RIVEROS, J. M., & DO MONTE, S. A. Spin-Forbidden Branching in the Mechanism of the Intrinsic Haber-Weiss Reaction. *ChemistryOpen*, 6(3), 360–363, 2017.

LEVINE, IRA. N., *Quantum Chemistry*. 7th ed, Pearson Education, 2013.

LIU, F.; FANG, Y.; CHEN, Y.; LIU, J. Dissociative Excitation Energy Transfer in the Reactions of Protonated Cysteine and Tryptophan with Electronically Excited Singlet Molecular Oxygen ($a^1\Delta_g$). *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 9898–9909.

LOWE, J. P. e PETERSON, K. A.; *Quantum Chemistry*. 3rd Edition, Elsevier Academic press, 2006.

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

MALTA, O.L., H.J. BATISTA, L.D. Carlos, *Chem. Phys.* 21 (2002) 282.

MALTA, O.L., *Chem. Phys. Let.* 406 (2005) 192.

MINKIN, V. I. *GLOSSARY OF TERMS USED IN THEORETICAL* *Glossary of terms used in theoretical organic chemistry* (IUPAC Recommendations 1999), 71(10),1919–1981.

MOURA, R.T., *Propriedade da região de recobrimento da ligação química – aplicação em moléculas e métodos de embedding do estado sólido*. Tese (Dourado em química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

MOURA, R.T., *O Modelo de Recobrimento da Ligação Química: Sistemas Moleculares e Complexos com Íons Lantanídeos*. Projeto para Chamada Universal MCTIC/CNPq nº 28/2018 – Universidade Federal de Paraíba, Areia-PB, 2018.

NGAUV, S.N.; SABBAAH, R.; LAFFITTE, M., *Thermodynamique de composés azotes. III. Etude thermochimique de la glycine et de la l- α -alanine*, *Thermochim. Acta*, 1977, 20, 371-380.

PIELA L., *Ideas of quantum chemistry*. 1^o ed. Oxford: Elsevier, 2007.

MORGON, N. H., CUSTÓDIO, R., *Química Nova*, 18(1):44, 1995.

REED, A.E.; WEINSTOCK R. B.; WEINHOLD, E. F. *Natural population analysis*. *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, n.2, p. 735-746, 1985.

ROOTHAAN, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, 1951.

SOMMERFELD, A., *Naturwissenschaften*, 15:63, 1927.

SABBAAH, R.; MINADAKIS, C., *Thermodynamique de substances soufrées. II. Etude thermochimique de la l-cysteine et de la l-methionine*, *Thermochim. Acta*, 1981, 43, 269-277.

SHARMA, V. K; GRAHAM, N. J. D. *Ozone-Sci. Eng.* 2010, 32, 81.

SZABO, A. e OSTLUND, N. S., *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, 1982.

KHAIRALLAH, G. N.; MACCARONE, T. A; PHAN, H. T.; BENTON, T. M.; LY, T.; DA SILVA, G.; et al. *Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 12947 –12951

T. CHACHIYO, J.H. RODRIGUEZ, A direct method for locating minimum-energy crossing points (MECPs) in spin-forbidden transitions and nonadiabatic reactions, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 094711.

VINGARZAN, R. *Environ.*, 2004, 38, 3431.

WYNALDA, K. M. ; R. C. MURPHY, R. C. *Chem. Res. Toxicol.* 2010, 23, 108.