



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE FORMAÇÃO DOS PROFESSORES**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**

**SAMILA DA SILVA GABRIEL**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES QUÍMICAS PROIBIDA POR SPIN**

Cajazeiras- PB

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE FORMAÇÃO DOS PROFESSORES**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**

**SAMILA DA SILVA GABRIEL**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES QUÍMICAS PROIBIDA POR SPIN**

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para a conclusão do Curso de Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ezequiel Fragozo Vieira Leitão

Cajazeiras- PB

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação - (CIP)  
Josivan Coêlho dos Santos Vasconcelos - Bibliotecário CRB/15-764  
Cajazeiras - Paraíba

G118e Gabriel, Samila da Silva.  
Estudo computacional de reações químicas proibida por spin / Samila da Silva Gabriel. - Cajazeiras, 2019.  
44f.: il.  
Bibliografia.

Orientador: Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão.  
Monografia (Licenciatura em Química) UFCG/CFP, 2019.

1. Reações químicas. 2. Estado de spin. 3. Perfil de energia potencial.  
I. Leitão, Ezequiel Fragoso Vieira. II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de Formação de Professores. IV. Título.

SAMILA DA SILVA GABRIEL

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES QUÍMICAS PROIBIDA POR  
SPIN**

Monografia submetida à Coordenação do  
Curso de Licenciatura em Química da  
Universidade Federal de Campina Grande,  
como requisito para a conclusão do Curso  
de Licenciatura em Química.

Aprovado em: 05/12/2019

Conceito: Satisfatório

**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Ezequiel Fragozo Vieira Leitão

(Orientador)



Prof. Dr. Higo de Lima Bezerra Cavalcanti

(Examinador 1)



Prof. Dr. Fernando Antônio Portela da Cunha

(Examinador 2)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus que é o autor de tudo que existe “Pois dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas.” Rm 11:36a.

Aos meus pais, Gilberto e Rose, por todo o apoio, incentivo, amor e cuidado.

Ao meu professor, Ezequiel Fragoso, pela excelente orientação, convívio e paciência durante a realização desta monografia.

Aos meus amigos, Gutierrez, Cleiton, Damião, Taline e Patrícia pelo companheirismo e troca de conhecimentos durante toda a graduação.

Aos meus amigos, Paulo Henrique, Tatiane, Kaline, Luana e Joilton pelo cuidado, carinho e orações.

## RESUMO

Neste trabalho foram investigados os mecanismos das reações entre o  $O_3 + X$  (em que  $X = H, Cl, OH, NO$  e  $NH_2$ ). As reações são do tipo proibida por spin, caracterizadas por mais de um perfil de energia potencial, ocorrendo mudança entre o estado de spin dubleto e quarteto, consequentemente, originando dois caminhos para formação de diferentes produtos. Os métodos de estrutura eletrônica foram usados na determinação de pontos estacionários, coordenada intrínseca da reação, otimização, frequência, e no cálculo da diferença da densidade de spin. Os pontos de análise qualitativa foram o de controle cinético e termodinâmico na formação dos produtos ao longo dos perfis das energias potenciais, determinando a formação dos produtos majoritários.

**Palavras-chave:** Reações, estado de spin, perfil de energia potencial.

## ABSTRACT

In this paper the reaction mechanisms between  $O_3 + X$  (wherein  $X = H, Cl, OH, NO$  e  $NH_2$ ) were investigated. The reactions are spin-forbidden, characterized by more than one potential energy surface, occurring change between doublet and quartet spin states, consequently creating two paths for the formation of different products. Electronic structure methods were used in the determination of stationary points, intrinsic reaction coordinate, optimization, frequency, and in the calculation of spin density difference. The points of analysis were kinetic and thermodynamic control in the formation of products along the potential energy profiles, determining the formation of majority products.

**Keywords:** Reactions, Spin state, Potential energy profiles.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DFT: *density functional theory*

Int: Intermediário

IRC: *Intrinsic reaction coordinate*

ISC: *intersystem crossing*

MECP: *minimum energy crossing point*

MP2: *Møller-Plesset perturbation theory second order*

P: Produto

PC: Produto complexo

PEP: Perfil de energia potencial

PES: *surface of potential energy*

R: Reagentes

RC: Reagente complexo

SP: *Single-point*

TS: Estado de Transição



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Perfil da energia potencial calculada no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas estruturas moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho. .... 24
- Figura 2: Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} \text{ a}_0$ ) no estado dubleto, conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3+\text{H}$ . Parte (a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2..... 26
- Figura 3: Perfil da energia potencial calculada no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas estruturas moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho. .... 28
- Figura 4: Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} \text{ a}_0$ ), conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3+\text{OH}$ . Parte a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2. .... 29
- Figura 5: Perfil da energia potencial da reação  $\text{O}_3+\text{NH}_2$  calculada no nível ump2/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas estruturas moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho ..... 31
- Figura 6: Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} \text{ a}_0$ ), conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3+\text{NH}_2$ . Parte (a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2. .... 32
- Figura 7: Perfil da energia potencial da reação  $\text{O}_3+\text{Cl}$  calculada no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas geometrias moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho..... 34
- Figura 8: Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} \text{ a}_0$ ), conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3+\text{Cl}$ . Parte (a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2..... 35
- Figura 9: Perfil da energia potencial calculada no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas estruturas moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho. .... 37

Figura 10: Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} \text{a}_0$ ), conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3+\text{NO}$ . Parte (a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2..... 38

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>) dos pontos estacionários do mecanismo de reação.\*Sem ZPE. A energia do <sup>4</sup>RC e <sup>4</sup>TS-1 são do cálculo single-point da estrutura otimizada no estado dubleto. .... 23
- Tabela 2: Energias eletrônicas absolutas calculadas pelo cálculo de otimização e single-point. As energias estão em unidade atômicas (Hartree). .... 27
- Tabela 3: Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. A energia dos pontos estacionários na multiplicidade quarteto são do cálculo single-point da estrutura otimizada no estado dubleto. .... 27
- Tabela 4: Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. A energia dos pontos estacionários na multiplicidade quarteto são do cálculo single-point da estrutura otimizada no estado dubleto. .... 30
- Tabela 5: Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. A energia dos pontos estacionários na multiplicidade quarteto são do cálculo single-point da estrutura otimizada no estado dubleto. .... 33
- Tabela 6: Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. A energia dos pontos estacionários na multiplicidade quarteto são do cálculo single-point da estrutura otimizada no estado dubleto. .... 36

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>14</b>
3.1 ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES QUÍMICAS.....	14
3.2 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL.....	16
3.3 MÉTODOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	17
3.3.1 <i>Ab initio</i> .....	17
3.3.2 SEMI-EMPÍRICOS.....	18
3.3.3 DFT.....	19
3.4 FUNÇÃO DE BASE.....	20
<b>4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL .....</b>	<b>21</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
5.1 1. REAÇÃO ENTRE O O <sub>3</sub> + H.....	23
5.2 2. REAÇÃO ENTRE O O <sub>3</sub> + OH.....	27
5.3 3. REAÇÃO ENTRE O O <sub>3</sub> + NH <sub>2</sub> .....	30
5.4 4. REAÇÃO ENTRE O O <sub>3</sub> + Cl.....	33
5.5 5. REAÇÃO ENTRE O O <sub>3</sub> + NO.....	36
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

É inegável o avanço tecnológico no decorrer do tempo e isso de fato, tem sido um ponto bastante positivo e incentivador para área da pesquisa científica. O uso da tecnologia em estudos é um valioso instrumento, pois este pode proporcionar um aperfeiçoamento na qualidade da pesquisa.

A tecnologia muito tem colaborado para o desenvolvimento de programas computacionais com a finalidade de possibilitar fontes de pesquisas mais complexas. Uma área particularmente de destaque é a química da estrutura das moléculas. Com o aumento da capacidade de processamento dos computadores, tornou-se possível o uso dos métodos quânticos de estrutura eletrônica (SOUZA, 2012), com isso, tem-se uma descrição mais detalhada da estrutura eletrônica e das ligações químicas.

Nesse contexto, aliada ao avanço de novos *hardwares* e *softwares* cada vez mais eficientes na resolução de problemas matemáticos, a Química Computacional surge como uma ferramenta com o objetivo de caracterizar a matéria a nível molecular/atômico, bem como prever o seu comportamento. Os sistemas de interesse podem ser uma reação química ou isolado de qualquer outra espécie. A Química Computacional está contida nos mais diversos meios, tais como na caracterização de novos materiais, fármacos e medicamentos, e principalmente, na elucidação e previsão de resultados experimentais, com isso, a química computacional é considerada uma das áreas mais promissoras deste novo século (RAUPP, 2008).

De uma forma mais específica, sabe-se que algumas reações químicas podem não seguir a conservação do spin, com isso, a química computacional torna-se uma importante ferramenta que possibilita um estudo mais detalhado dessas reações. Nesses casos, o mapeamento do perfil de energia potencial (PEP) em um único estado de spin não é suficiente para explicar a formação dos produtos da reação.

Relacionando os controles que influenciam na formação de produtos de uma reação química, como o termodinâmico e cinético, pode-se dizer que a Química Computacional tem sido uma ferramenta primordial para a compreensão de reações. A evolução temporal da reação pode ser esclarecida por meio dos pontos estacionários que revelam o mecanismo. Neste, é possível determinar se há variação do estado do spin e onde ocorre.

Dando atenção sobre os aspectos que levaram ao estudo da reação envolvendo o O<sub>3</sub>, destaca-se a formação dos radicais livres. As moléculas de radicais livres nascem nas células

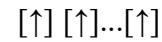
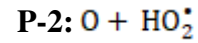
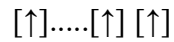
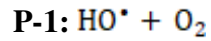
animais eucarióticas, dentro da mitocôndria, onde ocorre uma série de reações após a entrada do  $O_2$ . Uma dessas reações é a de Haber-Weiss sobre a qual, há evidências de que pode ocorrer de forma direta, ou seja, interação direta entre o peróxido de hidrogênio e o superóxido, conferindo a capacidade intrínseca destas espécies em formar radicais livres. (BLANKSBY, 2007; LEITÃO, 2017).

A presença do superóxido,  $O_2^{\bullet-}$ , no organismo, tem sido associada à origem de diversos processos fisiopatológicos, como por exemplo, o envelhecimento, câncer, doenças degenerativas (HALLIWELL, 2007). Estudos das reações a nível molecular são importantes para o entendimento detalhado da formação de radicais livres, que são espécies reativas formadas no metabolismo do oxigênio.

Com o objetivo de investigar a formação de radicais a partir da toxicidade do superóxido (SEHESTED, *et al.*, 1951), surge a necessidade de explicitar o mecanismo de reações que envolvem a presença do ânion ozonodo  $O_3^{\bullet-}$ , sendo este último um produto originado da reação intrínseca entre o  $H_2O_2$  e o  $O_2^{\bullet-}$ . O  $O_3^{\bullet-}$  em um ambiente aquoso com  $pH < 8$ , na presença de  $H^+$ , irá doar o elétron para formar as espécies neutras  $H$  e  $O_3$  e posteriormente o radical intermediário  $HO_3^{\bullet}$ . (Blanksby, 2007; Cacace, 1999; Suma, 1885). Esta reação é relevante, pois se acredita que outros radicais livres possam vir a ser formados e estes sendo mais reativos. Para isso, o presente trabalho se deteve em estudar a reação  $X + O_3$  (onde  $X = H, Cl, OH, NO$  e  $NH_2$ ).

A reação entre o ozônio e o hidrogênio pode levar à formação de dois conjuntos de produtos distintos, a saber:  $(HO^{\bullet} + O_2)$  e  $(O + HO_2^{\bullet})$ , ambos no estado de spin quarteto (VARANDAS, 1997), em outras palavras, a reação é do tipo proibida por spin pois os reagentes apresentam um estado de spin diferente dos produtos.

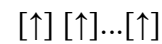
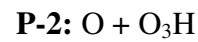
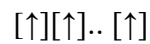
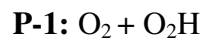
O estado de spin dos pontos estacionários das reações é encontrado aplicando a fórmula usada para prever o valor da multiplicidade, ou seja, momento magnético de spin total, que é  $2S + 1$ . De acordo com os esquemas abaixo, respectivos para cada reação, é observado que o valor do spin total ( $S_T$ ) de ambos os produtos é  $3/2$ , determinando a multiplicidade quarteto para os produtos fragmentados.



$$S_T = 3/2$$

$$2 S_T + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$$

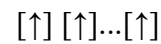
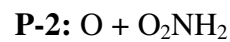
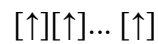
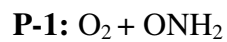
**Esquema 1:** Determinação do estado de spin total dos produtos. Reação  $O_3 + H$ .



$$S_T = 3/2$$

$$2 S_T + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$$

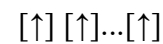
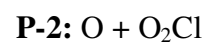
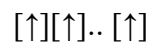
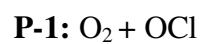
**Esquema 2:** Determinação do estado de spin total dos produtos. Reação  $O_3 + OH$ .



$$S_T = 3/2$$

$$2 S_T + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$$

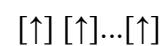
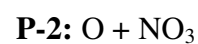
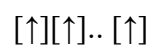
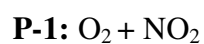
**Esquema 3:** Determinação do estado de spin total dos produtos. Reação  $O_3 + NH_2$ .



$$S_T = 3/2$$

$$2 S_T + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$$

**Esquema 4:** Determinação do estado de spin total dos produtos. Reação  $O_3 + Cl$ .



$$S_T = 3/2$$

$$2 S_T + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$$

**Esquema 5:** Determinação do estado de spin total dos produtos. Reação  $O_3 + NO$ .

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral:

Compreender de forma mais detalhada a reação  $O_3 + X$  (em que,  $X = H, Cl, OH, NO$  e  $NH_2$ ).

### 2.2 Objetivos específicos:

- Caracterizar os principais pontos estacionários (TS, intermediários, reagentes e produtos) da PEP do mecanismo de reação secundária de Haber-Weiss;
- Construir as PEP apropriadas (as coordenadas de reação mais relevantes na interpretação do mecanismo) para análise do mecanismo de reação;
- Calcular a diferença da densidade de spin para compreensão da natureza eletrônica das geometrias moleculares.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES QUÍMICAS

Do ponto de vista dos cálculos de estrutura eletrônica, existem reações químicas que ocorrem em uma única superfície de energia potencial que pode ser a de menor energia (estado fundamental) ou de energias maiores (estados excitados). Também há aquelas em que as transformações químicas envolvem mais de uma superfície ao longo da mesma reação (HONG, *et al.*, 2014). Para estas reações com mais de uma superfície, torna-se importante um mapeamento através dos pontos estacionários de toda a reação para obter uma maior compreensão do mecanismo.

Para a escolha do método apropriado com o qual se realiza a modelagem molecular, é necessária a observação de propriedades que se deseja avaliar na reação.

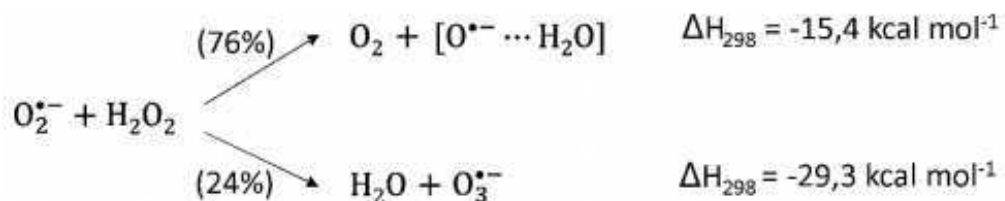
[...] quando se está interessado em quantidades eletrônicas, como a densidade eletrônica ou a energia dos orbitais, ou então no estudo de reações químicas, onde ligações são quebradas e formadas, a escolha obrigatoriamente passa por um método quântico (Sant'Anna, 2009).

A superfície de energia potencial (do inglês, *potential energy surface* - PES) é um conceito essencial para estudos de reações moleculares, pois após a sua análise se obtém informações importantes, como a formação de pontos estacionários. Tendo o conhecimento que determinada reação apresenta mais de uma PES é aguardado que alguma mudança ocorrerá neste processo, como o estado de spin. Esse entendimento é fundamental, uma vez que em muitas reações há o efeito do spin no caminho das transformações químicas sobre as distribuições dos produtos (SCHWARZ, 2004). Nesse contexto, a mudança do estado de spin, refere-se a um cruzamento das superfícies de energia potencial com diferentes estados de spin durante a reação.

Uma transição não-radioativa entre dois estados eletrônicos com multiplicidades de spin diferentes é conhecida como cruzamento intersistema (do inglês, *intersystem crossing* - ISC) (LYKIN, *et al.*, 2016). Esse cruzamento corresponde ao encontro de duas superfícies de energia potencial com diferentes estados de spin. Há uma diferença mínima de energia no ponto de cruzamento das superfícies, que pode ser caracterizada computacionalmente, denominada de Ponto de Cruzamento de Menor Energia - MECP (do inglês, *minimum energy crossing point*) (CHACHIYO e RODRIGUEZ, 2005).

Na reação íon-molécula de Haber-Weiss encontramos a formação de dois produtos, sendo um obtido majoritariamente, de acordo com o valor em porcentagem no esquema 1:

**Esquema 6:** Reação do superóxido com o peróxido de hidrogênio.



**Fonte:** Blanksby e colaboradores, 2007.

A partir da reação de Haber-Weiss, a formação da espécie  $\text{O}_3^{\bullet-}$  pode levar a novas espécies reativas derivadas do oxigênio formadas após o intermediário  $\text{HO}_3^{\bullet}$  (VARANDAS, 1997). A interação envolvendo o  $\text{O}_3$  e H trata da reação secundária de Haber-weiss, ou seja, um caminho adicional envolvendo a toxicidade do superóxido, que consiste em uma nova reação para a produção do radical hidroxil.

Segundo Mariano e colaboradores (2008), os principais fatores macroscópicos que influenciam a direção que uma reação pode tomar são dois: o controle cinético e termodinâmico. A cinética está relacionada com a velocidade da reação e a termodinâmica com a variação da energia e a estabilidade. Para entender como os controles termodinâmico, cinético e do estado de spin influenciam na seletividade das reações químicas, é necessária a utilização da metodologia dita estática que é utilizada como um primeiro procedimento para um adequado estudo de algumas reações químicas, de acordo com Bachrach (2007).

De acordo com Dupuis e colaboradores (1986), o perfil da curva de energia potencial da reação  $\text{H} + \text{O}_3$  deve ser similar para a reação  $\text{X} + \text{O}_3$  (onde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{NO}$  e  $\text{NH}_2$ ). A suposição de que o perfil das curvas de energia potencial é similar ainda é alvo de investigação, uma vez que é necessário confrontar os perfis da curva de energia potencial dessas reações. Além disso, pouco se sabe sobre o efeito da mudança de estado de spin nessas reações. Para uma análise detalhada sobre o efeito do estado de spin em reações que apresentam espécies radicalares, o presente trabalho fornece as curvas de energia potencial de cada reação para revelar o controle do estado de spin sobre a formação dos produtos. Dessa maneira, o estudo da energia dos pontos estacionários em estados de spin diferentes das reações químicas que os envolvem é fundamental para o entendimento da formação dos produtos. Logo, para a descrição desses estados no âmbito da Química Computacional, será

apresentada inicialmente uma breve revisão de alguns dos temas importantes para a Mecânica Quântica, que rege a química computacional, seguido dos principais métodos abordados ao longo deste trabalho.

### 3.2 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

O ponto de partida dos estudos de modelagem molecular deu-se por meio dos métodos quânticos computacionais de estrutura eletrônica, onde a finalidade desses métodos é a resolução de cálculos químicos. Um dos objetivos dos métodos de estrutura eletrônica é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo. Descrita abaixo de forma abreviada:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Eq. (1)}$$

em que  $\hat{H}$  é a parte eletrônica do operador Hamiltoniano molecular,  $\Psi$  é a função de onda eletrônica e  $E$  é a energia eletrônica. Não existe uma solução analítica para essa equação devido ao termo da repulsão eletrônica, além disso, o desenvolvimento desta equação é bastante complicado, pois sua resolução envolve a avaliação de um grande número de integrais, assim, para minimizar o esforço computacional surgem métodos para resolver, de forma aproximada, a equação de Schrödinger.

A aproximação de Born-Oppenheimer é a primeira de várias aproximações usadas para simplificar a solução da equação de Schrödinger (PEREIRA, 2016). Ao considerar os núcleos estáticos durante a solução do problema, ela separa os movimentos dos núcleos e dos elétrons. Esta aproximação supõe que os núcleos, sendo mais pesados que os elétrons, movem-se mais lentamente em relação a estes, e por isto podem ser tratados como se fossem fixos (WILSON, 1984).

Relacionando a aproximação de Born-Oppenheimer com os termos da geometria molecular, na descrição da função de onda eletrônica, é considerado os núcleos fixos, quanto ao conceito da superfície de energia potencial, surge da inclusão do termo de repulsão núcleo-núcleo no cálculo da energia total, na condição de núcleos fixos (JUNIOR, 2008).

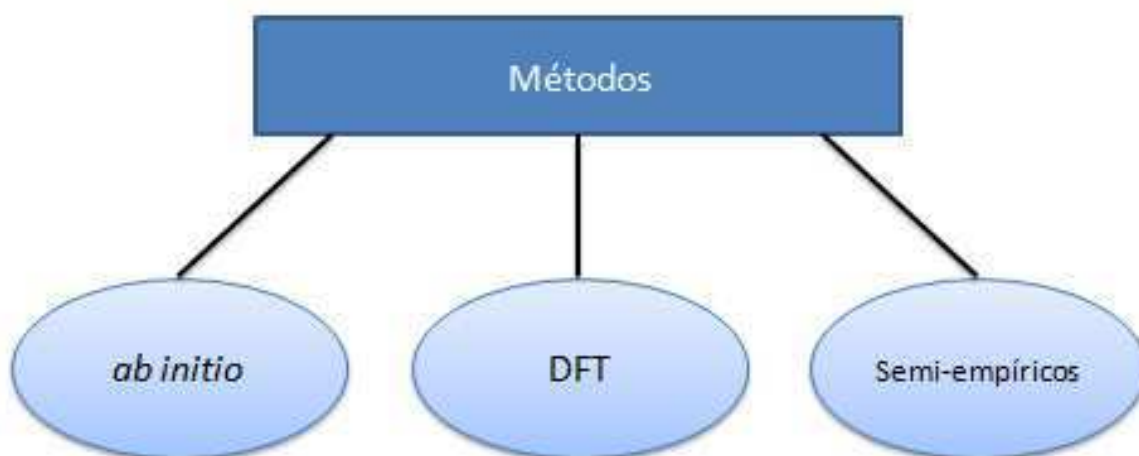
A otimização da geometria é uma etapa indispensável em estudos sobre reações, pois só assim serão obtidas estruturas confiáveis dos reagentes, estados de transição, intermediários e produtos (VESSECCI, 2008). O conceito da PES, que é consequência

direta da aproximação de Born-Oppenheimer, é uma informação primordial no estudo de mecanismos de reação (PEREIRA, 2016), visto que descreve a energia eletrônica de uma molécula em termos das posições nucleares.

### 3.3 MÉTODOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

Dentre os métodos que surgem para resolver a equação de Schrödinger, de forma aproximada, existem três grandes classes, demonstradas no esquema 2. Esses métodos estão em constante desenvolvimento com a finalidade de aprimorar os resultados dos cálculos. Eles são utilizados frequentemente no estudo da modelagem molecular, que é voltada para área da Química Computacional. Os métodos tentam recuperar a energia de repulsão eletrônica, uma vez que não é possível resolver analiticamente o termo repulsão elétron-elétron na equação de Schrödinger. De modo geral, a escolha entre estas aproximações depende das propriedades que se deseja avaliar, da precisão desejada e da capacidade computacional disponível para a realização dos cálculos (Sant'Anna, 2009).

**Esquema 7:** Classes de métodos para cálculos de estrutura eletrônica.



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

#### 3.3.1 *Ab initio*

A palavra *ab initio* vem do latim que significa “desde o princípio”. Em termos de precisão dos cálculos esse método é o de maior recomendação para determinadas reações. Os

métodos *ab initio* são capazes de fornecer resultados bem precisos para moléculas com poucos átomos e elétrons, porém é computacionalmente inviável para moléculas maiores (ORTOLAN, 2014).

É relevante destacar que, para reações com aumento no sistema eletrônico, ou seja, a quantidade de átomos, esse método produz um grande aumento no custo computacional do cálculo, já que a quantidade de integrais que precisam ser solucionadas são maiores. Portanto, este fato torna os métodos da classe *ab initio* limitados para sistemas moleculares maiores (LEAL, 2010).

Para o estudo de mecanismos de reação, estes métodos se apresentam como uma ferramenta extremamente útil, uma vez que é possível utilizá-los, tanto para estimar propriedades cinéticas e termodinâmicas, quanto na investigação da estrutura e reatividade de possíveis intermediários reacionais e estados de transição (PEREIRA, 2016).

Dentro da classe do *ab initio*, existe o método da teoria de perturbação de *Møller-Plesset* de segunda ordem (MP2), que é um dos níveis mais simples e úteis da teoria além da aproximação de Hartree-Fock (GRIMME 2006). O MP2 tornou-se importante nos cálculos de estrutura eletrônica molecular. De acordo com Levine (2014), neste método o Hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}$  é dividido em um termo não perturbado  $\hat{H}^0$  e um termo perturbado  $\hat{H}'$ :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad \text{Eq. (2)}$$

sendo,  $\hat{H}^0$  o operador na qual a equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente e  $\hat{H}'$  é um termo cujos efeitos espera-se que sejam pequenos.

### 3.3.2 SEMI-EMPÍRICOS

Os métodos semi-empíricos são aqueles que buscam a redução do custo computacional, comparado a outros métodos, por meio da anulação de integrais de repulsão eletrônica, que apresentam baixas contribuições e, portanto, poderiam ser omitidas (YOUNG, 2001) e pela simplificação das integrais da equação de Schrödinger. A partir disso, esses cálculos são muito mais rápidos que os métodos *ab initio* e dos métodos DFT (LEWARS, 2011).

Esses métodos fazem uso de parâmetros em suas equações, onde estes são ajustados com relação a um conjunto de dados de propriedades moleculares, com o intuito de corrigir os

erros introduzidos pela omissão da parte do cálculo (YOUNG, 2001). O fundamento dos métodos semi-empíricos é calcular as propriedades de mínimos locais. Entretanto, a caracterização de outros pontos da PES (por exemplo, TS) podem não ser confiáveis. Assim, se torna relevante a comparação dos resultados com outros métodos computacionais (SOUZA, 2012).

Como já mencionado, esses métodos possuem vantagem em relação ao tempo computacional. No entanto, a desvantagem dos cálculos semi-empíricos é que seus resultados e suas propriedades podem não ser previstas com confiabilidade para sistemas pequenos.

### 3.3.3 DFT

O método da teoria do funcional da densidade (do inglês, *Density Functional Theory-DFT*) continuamente vem se tornando o método de maior uso, isto, devido principalmente à vasta disponibilidade de funcionais, como também pelo menor custo computacional, comparado aos métodos *ab initio*.

A DFT surge com a proposta de determinar as propriedades do estado fundamental do sistema atômico-molecular pela densidade eletrônica, onde esta descreve a distribuição da carga em uma molécula. Ou seja, considera-se que a energia de um conjunto de elétrons sob influência de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica (Sant'Anna, 2009). Com isso, a energia eletrônica pode ser escrita como um funcional de densidade  $E[\rho(r)]$ , em que  $[\rho(r)]$  é a densidade eletrônica em um determinado ponto no espaço. No entanto, a expressão dessa função de densidade,  $\rho$ , não é conhecida (MORGON, 1995), onde assim se faz necessário as aproximações.

Dois teoremas foram estabelecidos, em 1964 por Kohn-Hohenberg, onde estes validaram que é possível obter as propriedades do sistema através da densidade eletrônica. De acordo com Pereira (2016), o primeiro teorema estabelece que deve ter uma relação unívoca entre todas as energias, incluindo a energia total, e a densidade, ou seja, a energia é um funcional da densidade eletrônica:

$$E(o) = E[\rho(r)] \quad \text{Eq. (3)}$$

O segundo teorema estabelece que o funcional da densidade eletrônica aproximada, obedece ao princípio variacional, ou seja, para uma densidade eletrônica aproximada, a energia dada por essa densidade é sempre maior ou igual à energia obtida usando o funcional exato de densidade:

$$E [\rho'(r)] \geq E [\rho(r)] \quad \text{Eq. (4)}$$

Dentre as classes de funcionais baseados na DFT, há os funcionais chamados de *double-hybrid* que são baseados em uma mistura de aproximações de gradiente generalizado padrão (GGAs) para troca e correlação com a troca Hartree-Fock (HF). Na classe DFT encontra-se o funcional B2PLYP, esse contém apenas dois parâmetros empíricos. Testes extensivos demonstraram recentemente a excelente precisão dessa abordagem para vários problemas de estado fundamental em aplicações químicas gerais. O método é mais robusto em situações eletronicamente complexas devido à explicação implícita dos efeitos de correlação estática pelas partes do GGA (GRIMME, NEESE, 2007).

### 3.4 FUNÇÃO DE BASE

As funções de base são empregadas nos cálculos atômicos e moleculares realizados para estudos da Química Computacional, com a finalidade de que uma parte significativa da energia de correlação eletrônica possa ser recuperada. As considerações que devem ser levadas em conta para escolha da função de base remete-se a capacidade da base em descrever as propriedades que se deseja e seu custo computacional (LEVINE, 2014).

Dunning e colaboradores propuseram uma classe de conjunto de funções de base, tais bases são definidas como “consistentes com a correlação” (cc, do inglês *correlation consistent*). Vários tamanhos diferentes de conjuntos de base do tipo cc estão disponíveis, diferenciadas pelo número final de funções contraídas. O conjunto é designado por cc-pVnZ, o qual “p” significa funções de polarização, “VnZ” valência n zeta, onde n pode variar em duplo, triplo, quádruplo, quádruplo, quádruplo, quádruplo e quádruplo (cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z e cc-pV6Z). Funções difusas “aug” podem ser unificadas a esse conjunto. Um conjunto de base bem difundido foi o double-zeta, onde o número de funções de base é exatamente o dobro das utilizadas na base mínima, ou seja, cada orbital é representado por uma combinação linear de duas funções com diferentes expoentes.

## 4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

A metodologia necessária para a realização do estudo refere-se à estática, que correspondem à varredura do PEP. A partir disso, foi possível observar as propriedades estruturais e energéticas dos pontos estacionários de mínimo, de máximo bem como o cruzamento das curvas de energia potencial para encontrar a região onde ocorre a mudança do estado de spin.

Os programas utilizados na execução dos cálculos de estrutura eletrônica, na visualização das geometrias moleculares, criação de gráficos, tabelas e acesso remoto, são: Gaussian 09 (G09), revisão D.01 com seus critérios padrões (FRISCH, TRUCKS, *et al.*, 2009), GaussView 5.0, respectivamente. O cálculo do MECP foi realizado no programa Orca na versão 4.0.2.

Todos os cálculos realizados foram executados no Cluster de computadores do Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas (LMMRQ – UFPB, instituição parceira), formado por dois computadores, cada um com 40 processadores do tipo Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2670, 2.50GHz e 64 GB de memória RAM; quatro computadores, sendo dois computadores com 64 processadores AMD Opteron 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, 2.60GHz e 64 GB de memória RAM.

Os funcionais, baseado na Teoria do Funcional da Densidade, DFT (do inglês, *Density Functional Theory*), utilizados na execução dos cálculos foi o UB2PLYP-D3 (onde o termo D3 trata da energia de dispersão) com a função de base aug-cc-pVDZ. O funcional foi escolhido por apresentar uma boa descrição das propriedades termodinâmicas em reações que envolvem a mudança do estado de spin (LEITÃO, *et al.*, 2017). Todos os cálculos foram realizados em fase gasosa para caracterizar o comportamento intrínseco dos reagentes. Considerando os tipos de cálculos realizados, os mesmos tinham por finalidade:

- *Single-Point* (SP) – Calcular da energia em um único ponto (geometria fixa);
- *Scan* – Realizar varredura em uma coordenada de ligação;
- *Intrinsic reaction coordinate* (IRC) – Deslocamento do modo vibracional imaginário dos estados de transição para os seus respectivos reagentes e produtos;
- Otimização e frequência – Otimizar as estruturas moleculares e caracterizar os pontos estacionários, de mínimo e de máximo;



- TS (*State Transition*) – Otimizar a estrutura do estado de transição.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O entendimento para análise de todas as reações se fundamenta na idéia que, após a formação do complexo reagente a reação pode levar a formação de dois produtos distintos, sendo que um produto apresenta o oxigênio molecular e outro o oxigênio atômico. Partindo deste princípio, fazendo uso dos métodos de estrutura eletrônica, pode-se investigar qual o perfil da curva de energia potencial, através da caracterização dos pontos estacionários que levam a formação dos produtos a partir dos reagentes.

### 5.1 1. Reação entre o $O_3 + H$

Os resultados apresentados compreendem as caracterizações dos pontos estacionários relevantes na descrição dos caminhos da reação em estudo. Propõe-se inicialmente que a reação do  $O_3$  e  $H^\bullet$  leva à formação do complexo reagente  $HO_3^\bullet$ , e, este em um ambiente gasoso pode levar à formação dos produtos ( $HO^\bullet + O_2$ ) e ( $O + HO_2^\bullet$ ).

Na Tabela 1, estão os valores das energias relativas dos pontos estacionários no estado de spin dubleto e quarteto encontrados por meio dos cálculos de estrutura eletrônica realizados no nível UB2PLYP-D3/aug-cc-pVDZ, onde RC representa o complexo reagente, TS o estado de transição, PC o produto complexo e P para os produtos fragmentados. Percebe-se que no estado de spin quarteto, o complexo reagente ( $^4RC$ ) possui uma energia muito alta ( $\sim 81,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos estável que o  $^2RC$ , na multiplicidade dubleto). Devido a essa diferença de energia, a reação entre o  $O_3$  e o  $H$  forma um complexo reagente favorecido no estado de spin dubleto ( $^2RC$ ) em relação ao  $4RC$ .

**Tabela 1:** Energias relativas (em  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) dos pontos estacionários do mecanismo de reação.\*Sem ZPE. A energia do  $^4RC$  e  $^4TS-1$ , são do cálculo single-point, da estrutura otimizada no estado dubleto.

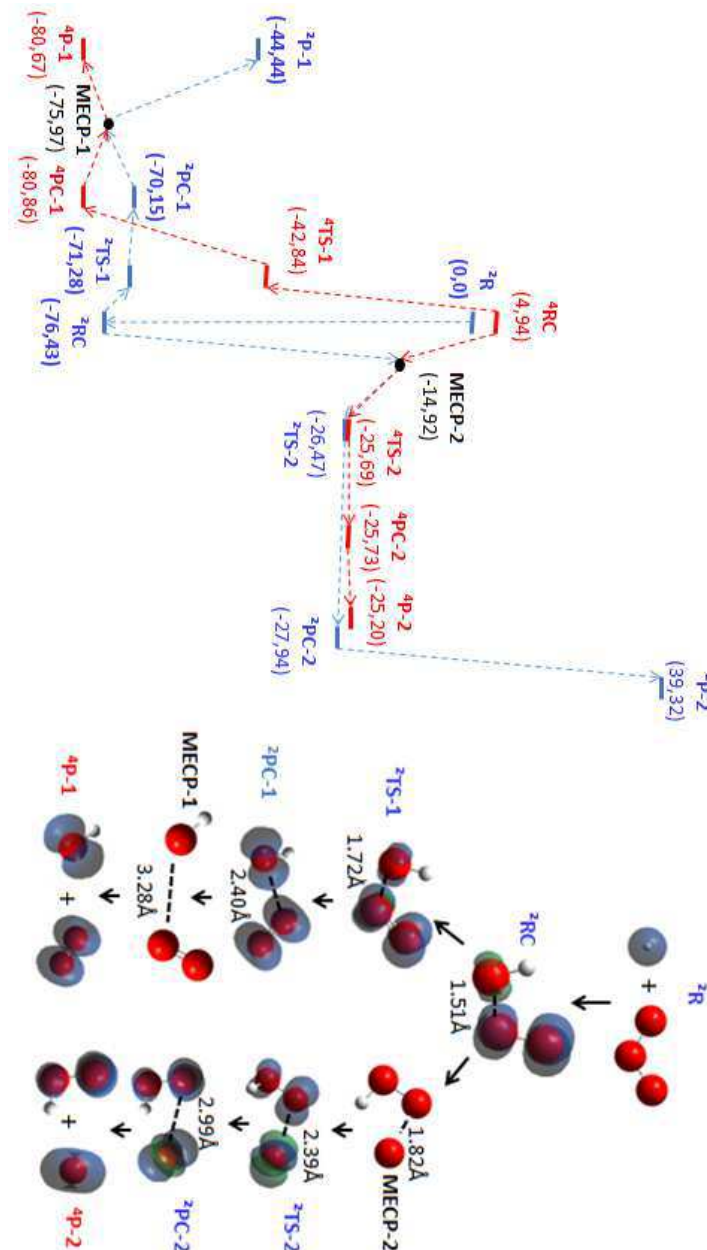
	$^2RC$	$^2TS-1$	$^2PC-1$	$^2P-1$	$^2TS-2$	$^2PC-2$	$^2P-2$
$\Delta E + ZPE$	-76,4282	-71,2851	-70,1531	-44,442	-26,4690	-27,9361	39,31953
	$^4RC$	$^4TS-1$	$^4PC-1$	$^4P-1$	$^4TS-2$	$^4PC-2$	$^4P-2$
$\Delta E + ZPE$	4,9406*	-42,8387*	-80,8634	-80,670	-25,6940	-25,7310	-25,2058

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Na Figura 1, encontra-se o perfil de energia potencial (Figura 1a) com todos os pontos estacionários caracterizados com o excesso de densidade alfa representados pelos lóbulos em azul sobre os átomos (Figura 1b). Observa-se que após a formação do complexo reagente

( $^2\text{RC}$ ), há dois caminhos de reação que levam a formação dos diferentes produtos, a saber: o produto P-1 ( $\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ ) e P-2 ( $\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ ).

**Figura 1:** Perfil da energia potencial calculada no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas estruturas moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho.



Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Para o caminho de reação que leva à formação dos produtos  $\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ , após o  ${}^2\text{RC}$ , a reação passa por um estado de transição  ${}^2\text{TS-1}$  com barreira de ativação de  $\sim 5,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (ver Figura 1a). Nesse ponto, é importante destacar que a reação passa pelo TS-1 no estado de spin dubleto, pois a energia do estado de spin quarteto é maior (ver tabela 1). O cálculo da coordenada intrínseca de reação (IRC) sobre o TS-1 leva à formação do  ${}^2\text{PC-1}$  e a otimização desse ponto estacionário no estado de spin quarteto revela o  ${}^4\text{PC-1}$ . O  ${}^4\text{PC-1}$  é  $\sim 10,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que o  ${}^2\text{PC-1}$ . Após o  ${}^4\text{PC-1}$  o produto  ${}^4\text{P-1}$  é formado com energia mais estável  $\sim 36,23 \text{ kcal mol}^{-1}$  em comparação com o  ${}^2\text{P-1}$ .

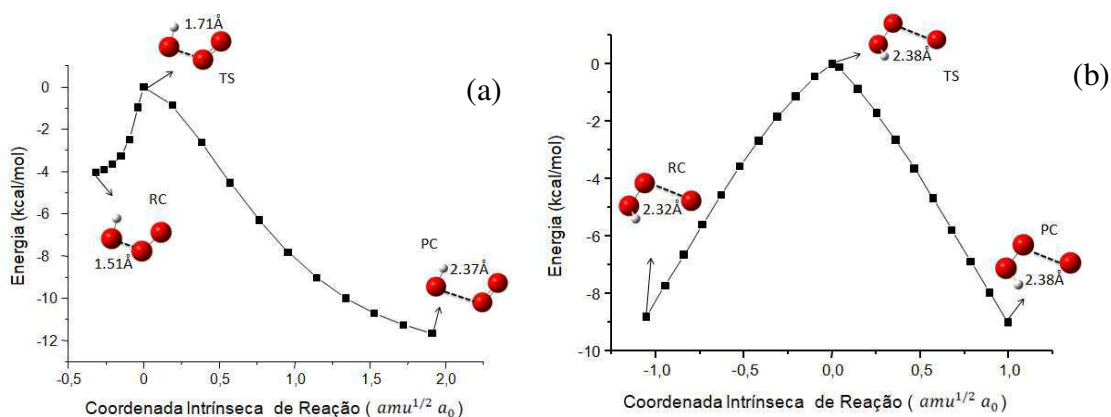
A busca pela estrutura molecular do MECP foi feita utilizando com chute inicial as coordenadas dos pontos do IRC. Considerando a estrutura molecular otimizada do MECP e comparando com a do  ${}^4\text{PC-1}$  e do  ${}^2\text{PC-1}$ , foi perceptível que a distância entre os oxigênios  $\text{HO}\cdots\text{O}_2$  da estrutura do  ${}^4\text{PC-1}$  era menor  $0,88\text{\AA}$  em relação ao MECP (ver Figura 1b). Portanto, o cruzamento entre os PEPs e a mudança do estado de spin é caracterizado entre o  ${}^2\text{PC-1}$  e  ${}^4\text{P-1}$ , pois a reação caminha no sentido que ocorra esse distanciamento entre os oxigênios para a formação dos produtos fragmentados.

Considerando o caminho da reação que leva à formação dos produtos  $\text{P-2}$  ( $\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ ), a reação passa por um estado de transição ( ${}^2\text{TS-2}$ ) com barreira de ativação de  $\sim 49,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , no estado de spin dubleto. O ponto estacionário  ${}^4\text{TS-2}$  possui  $\sim 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  maior energia que o  ${}^2\text{TS-2}$ . Realizando o cálculo da IRC, esse estado de transição  ${}^2\text{TS-2}$  leva a formação do  ${}^2\text{PC-2}$ . Com relação às multiplicidades dubleto e quarteto do PC-2, é possível observar que o  ${}^2\text{PC-2}$  encontra-se mais estável  $\sim 2,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  do que o  ${}^4\text{PC-2}$  e, diferentemente do caminho de reação que leva a formação dos produtos  $\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ , a mudança do estado de spin não ocorre entre um estado de transição e um produto complexo. Dando sequência na reação, ocorre a formação do  ${}^4\text{P-2}$  fragmentado ( $\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ ) no estado quarteto, como visto por meio da fórmula  $2S+1$  relatada inicialmente.

Para esse segundo caminho da reação, o cruzamento do estado de spin é caracterizado pelo MECP logo após a formação do  ${}^2\text{RC}$ . Levando em consideração a mesma análise feita no primeiro caminho em relação à distância dos oxigênios, foi visto que a distância  $\text{O}\cdots\text{O}_2\text{H}$  da estrutura do MECP é menor  $0,57\text{\AA}$  em comparação com o ponto estacionário  ${}^4\text{TS-2}$  (ver Figura 1b) e essa distância continua crescendo no sentido  ${}^4\text{TS-2} < {}^4\text{PC-2} < {}^4\text{P-2}$ . A reação segue no estado quarteto visto que a diferença das energias dos estados dubleto e quarteto são pequenas e o  ${}^4\text{TS-2}$  é o estado de transição mais próximo do MECP do que o  ${}^2\text{TS-2}$ .

Na Figura 2, é analisado o gráfico IRC, na parte (a) está a conexão do RC e o PC-1 através do TS-1. Na parte (b) é possível visualizar que o TS conecta o RC ao PC-2. Em ambos os caminhos de reação ocorre o aumento das distâncias entre as espécies  $\text{HO}\cdots\text{O}_2$  e  $\text{HO}_2\cdots\text{O}$ .

**Figura 2:** Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} a_0$ ) no estado dubleto, conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3+\text{H}$ . Parte (a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2.



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

Analisando a reação estudada pode-se dizer que, em termos do controle cinético e termodinâmico, observa-se que a barreira do TS-1 é menor do que a do TS-2. Isso significa que a reação é favorecida cineticamente no caminho que leva à formação do P-1. Além disso, a reação também é controlada pela termodinâmica, já que os produtos P-1 são mais estáveis que o P-2, pois o mesmo possui menor energia. Portanto, a formação majoritária deve ser dos produtos  $\text{HO}^* + \text{O}_2$ .

A partir da análise das estruturas otimizadas no estado quarteto e dubleto, foi possível observar que as posições nucleares são semelhantes. Essa informação aponta para o fato que a energia eletrônica a partir do cálculo de otimização do estado de spin quarteto deve ser próxima da energia eletrônica nesse mesmo estado de spin (através do cálculo *single-point*) fazendo uso das geometrias otimizadas no estado de spin dubleto. Para confirmar esse raciocínio foi feito uma comparação dessas energias eletrônicas obtidas por procedimentos diferentes de três pontos estacionários, a saber:  $^4\text{PC-1}$ ,  $^4\text{PC-2}$  e  $^4\text{TS-2}$ . Os valores dessas energias estão na Tabela 2.

**Tabela 2:** Energias eletrônicas absolutas calculadas pelo cálculo de otimização e single-point. As energias estão em unidade atômicas (Hartree).

	Otimização	single-point
<sup>4</sup> PC-1	-225,9272649	-225,923355
<sup>4</sup> PC-2	-225,8418954	-225,8458282
<sup>4</sup> TS-2	-225,8409213	-225,8400512

**Fonte:** Arquivo Pessoal (2019)

Uma vez que as energias eletrônicas encontradas através do cálculo de otimização e *single-point* são próximas, as energias relativas dos pontos estacionários no estado de spin quarteto das próximas reações foram calculadas fazendo uso do cálculo *single-point* sobre as geometrias otimizadas no estado de spin dubleto.

### 5.2 2. Reação entre o O<sub>3</sub> + OH

A princípio propõe-se que a reação entre O<sub>3</sub> e OH, após a formação do RC (O<sub>3</sub>OH), leva a formação dos produtos (O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>H) e (O + O<sub>3</sub>H). Na Tabela 3, estão os valores das energias relativas dos pontos estacionários no estado de spin dubleto e quarteto encontradas por meio dos cálculos de estrutura eletrônica realizados no nível UB2PLYP-D3/aug-cc-pVDZ.

**Tabela 3:** Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. A energia dos pontos estacionários na multiplicidade quarteto, são do cálculo single-point, da estrutura otimizada no estado dubleto.

	<sup>2</sup> RC	<sup>2</sup> TS-1	<sup>2</sup> PC-1	<sup>2</sup> P-1	<sup>2</sup> TS-2	<sup>2</sup> PC-2	<sup>2</sup> P-2
$\Delta E + ZPE$	-22,6575	-23,6377	-33,5536	-7,418	21,2318	20,07342	86,876
	<sup>4</sup> RC	<sup>4</sup> TS-1	<sup>4</sup> PC-1	<sup>4</sup> P-1	<sup>4</sup> TS-2	<sup>4</sup> PC-2	<sup>4</sup> P-2
$\Delta E$	39,0017	19,1404	-24,5756	-43,647	12,9458	8,4873	22,351

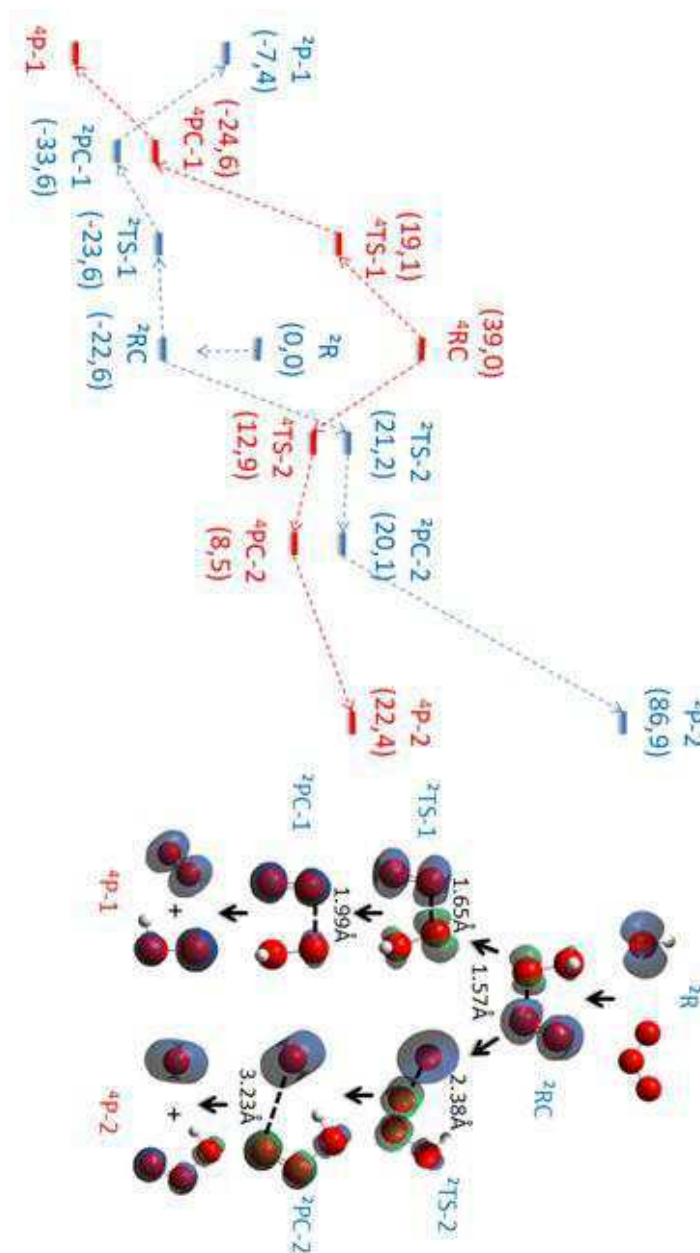
**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

Para análise gráfica, na Figura 3a e b, encontra-se a PEP com todos os pontos estacionários caracterizados, respectivamente.

A interação entre os reagentes leva a formação do RC. Seguindo o primeiro caminho, a reação segue até o estado de transição <sup>2</sup>TS-1, onde este possui menor energia do que <sup>4</sup>TS-1 ~42,7 kcal mol<sup>-1</sup>. Neste ponto, por meio do cálculo IRC caracteriza-se o PC-1. Do TS-1 ao

PC-1 nota-se na figura 3, que estes pontos estacionários na multiplicidade quarteto encontram-se em um nível mais alto de energia, comparado ao estado de spin dubleto. Portanto, a reação segue no nível mais baixo de energia,  $^2\text{PC-1}$ . Ao caracterizar os produtos fragmentados ( $\text{O}_2 + \text{O}_2\text{H}$ ) nota-se que o  $^4\text{P-1}$  está  $\sim 36,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável do que o  $^2\text{P-1}$ , com isso, a mudança entre o estado de spin ocorre entre os pontos estacionários  $^2\text{PC-1}$  e  $^4\text{P-1}$ , onde o produto é formado no nível de menor energia.

**Figura 3:** Perfil da energia potencial calculada no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas estruturas moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho.

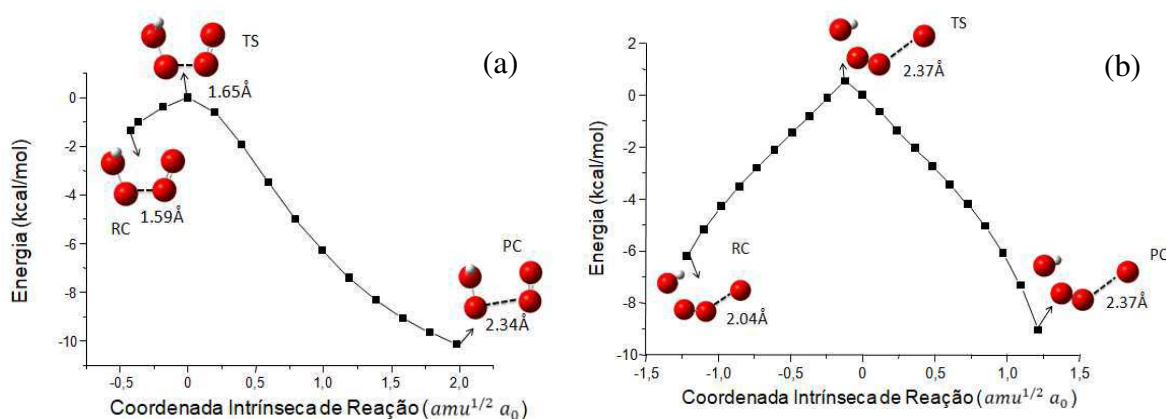


Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Para o segundo caminho, que leva à formação dos produtos P-2 ( $O + O_3H$ ), é observado uma barreira de ativação após a formação do RC  $\sim 43,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  para o  ${}^2\text{TS-2}$ . Com tudo, o  ${}^4\text{TS-2}$  é  $\sim 35,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável do que na multiplicidade dubleto, ocorrendo então o cruzamento do estado de spin. Com a caracterização do PC-2, é notório, que o  ${}^4\text{PC-2}$  possui energia  $\sim 11,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável do que  ${}^2\text{PC-2}$ , continuando então a reação até os produtos fragmentados na multiplicidade quarteto, pois possuem energia mais estável.

Na figura 4, é analisado o gráfico IRC, na parte (a) está a conexão do RC e o PC-1 através do TS-1. Na parte (b) é possível visualizar que o TS conecta o RC ao PC-2. Em ambos os caminhos de reação ocorre o aumento das distâncias entre as espécies  $\text{HO}_2 \cdots \text{O}_2$  e  $\text{HO}_3 \cdots \text{O}$  (figura 3b), onde a para o  $\text{HO}_2 \cdots \text{O}_2$  a distancia a partir o  ${}^2\text{RC}$  até o  ${}^2\text{PC-1}$  aumenta  $0,42 \text{ \AA}$ . Já para o  $\text{HO}_3 \cdots \text{O}$  a distancia a partir o  ${}^2\text{RC}$  até o  ${}^2\text{PC-2}$  aumenta  $1,66 \text{ \AA}$ .

**Figura 4:** Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} a_0$ ), conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3 + \text{OH}$ . Parte a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2.



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

Comparando os dois caminhos, é compreendido que o primeiro cruzamento ocorre entre os estados de transição PC-1 e P-1, já o segundo entre RC e TS-2. Observa-se nesta reação que a barreira do TS-1 é menor do que a do TS-2, ou seja, que a reação é favorecida cineticamente no caminho que leva à formação do P-1, pois a barreira da reação é menor. O mesmo caminho também é controlado pela termodinâmica, pois os produtos P-1 possuem menor energia do que P-2, logo eles são mais estáveis. Assim, a formação majoritária deve ser dos produtos ( $\text{O}_2 + \text{O}_2\text{H}$ ). Vale ressaltar que o caminho para formação do segundo produto é inviável, pois sua energia encontra-se acima dos reagentes.



### 5.3 3. Reação entre o $O_3 + NH_2$

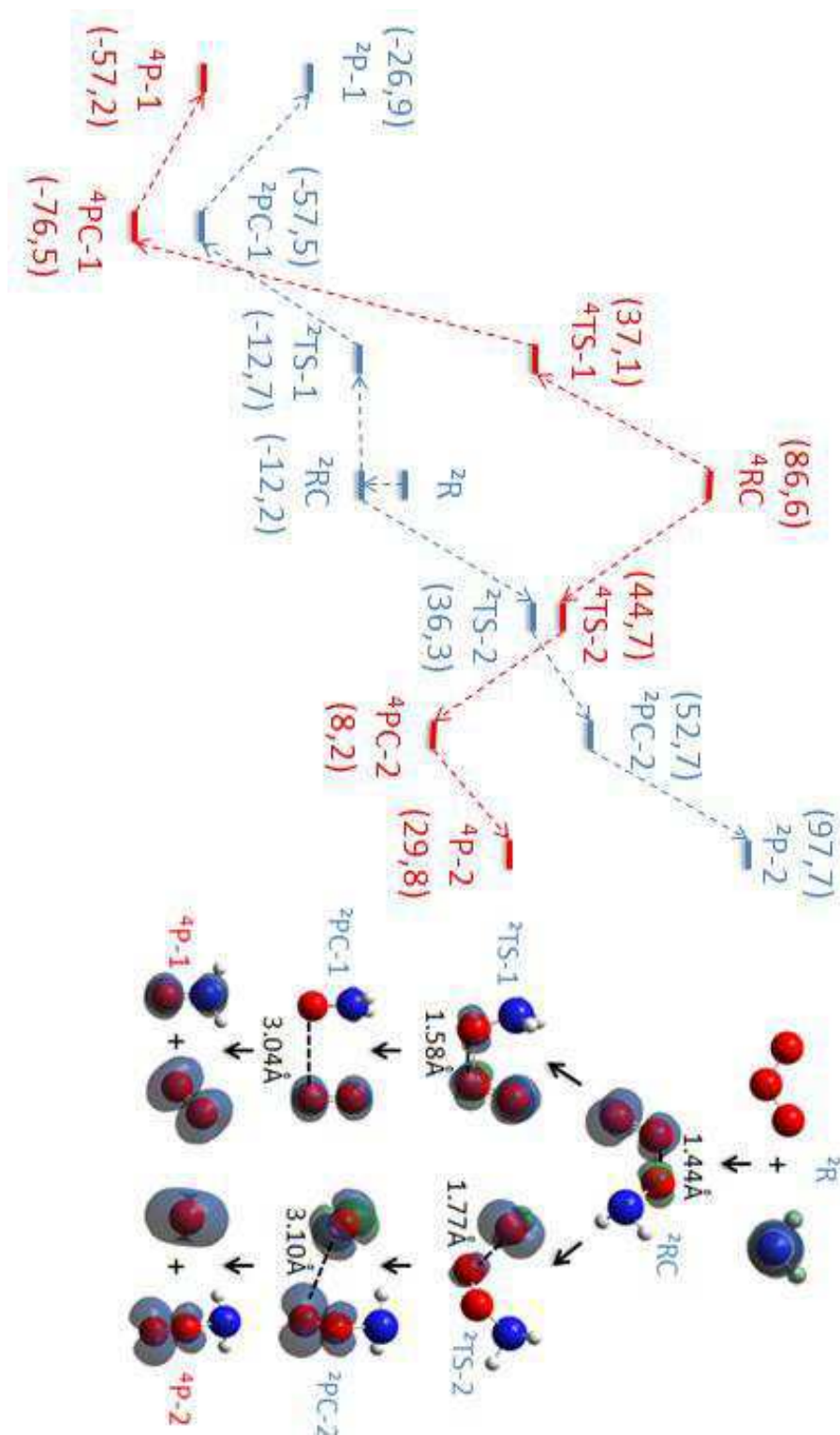
Tem-se na reação inicialmente os reagentes  $O_3 + NH_2$ , onde são previstos dois caminhos para formação de produtos,  $(O_2+ONH_2)$  e  $(O+O_2NH_2)$ . Na tabela 4, encontra-se os valores das energias relativas dos pontos estacionários nas duas multiplicidade, calculadas no nível UMP2/aug-cc-pVDZ. A mudança do método nesta reação deve-se ao fato de o reagente complexo não ter convergido com o método UB2PYLP-D3. Isto, devido a inserção do  $NH_2$  para reagir com o  $O_3$ .

**Tabela 4:** Energias relativas (em  $kcal\ mol^{-1}$ ) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. A energia dos pontos estacionários na multiplicidade quarteto, são do cálculo single-point, da estrutura otimizada no estado dubleto.

	<sup>2</sup> RC	<sup>2</sup> TS-1	<sup>2</sup> PC-1	<sup>2</sup> P-1	<sup>2</sup> TS-2	<sup>2</sup> PC-2	<sup>2</sup> P-2
$\Delta E+ZPE$	-12,240	-12,716	-57,543	-26,910	36,306	52,735	97,6889
	<sup>4</sup> RC	<sup>4</sup> TS-1	<sup>4</sup> PC-1	<sup>4</sup> P-1	<sup>4</sup> TS-2	<sup>4</sup> PC-2	<sup>4</sup> P-2
$\Delta E$	86,5656	37,1096	-76,5309	-57,2415	44,7235	8,2353	29,7540

**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

**Figura 5:** Perfil da energia potencial da reação  $O_3+NH_2$  calculada no nível  $ump2/aug-cc-pVDZ$  com as suas respectivas estruturas moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho.



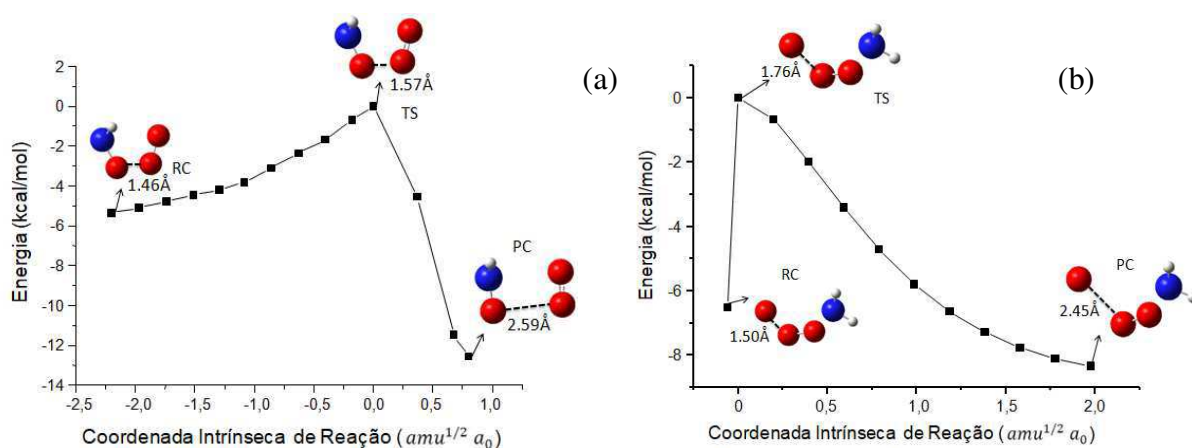
Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Observa-se na Figura 5 o perfil da curva de energia potencial para a reação entre o  $O_3$  e o  $NH_2$ . Partindo do  ${}^2RC$ , tem-se a formação do  ${}^2TS-1$  que está  $\sim 49,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  abaixo do  ${}^4TS-1$ . Com a formação do produto complexo é caracterizado que o nível de energia mais estável para a reação é pelo  ${}^4PC-1$ , com uma diferença de energia  $\sim 19,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Neste momento nota-se o cruzamento do spin, onde os produtos fragmentados ( $O_2+ONH_2$ ) permanecem nesta mesma multiplicidade, com o  ${}^4P-1 \sim 30,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  de menor energia em relação ao  ${}^2PC-1$ .

Analisando o segundo caminho, nota-se que o seguimento da reação, com respeito à multiplicidade dos pontos estacionários, é igual ao do primeiro caminho. Após o  ${}^2RC$ , a reação passa por uma barreira de ativação de  $\sim 48,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  seguindo para o  ${}^2TS-2$  que possui menor energia, onde, a partir desse ponto para o PC, ocorre o cruzamento. O  ${}^4PC-2$  tem energia mais estável do que o  ${}^2PC-2 \sim 44,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , por esta razão visualiza-se o cruzamento do spin. A formação mais viável para o produto fragmentado é a do  ${}^4P-2$  ( $O+O_2NH_2$ ), pois este é mais estável  $\sim 67,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Na Figura 6, é analisado o gráfico IRC, na parte (a) está a conexão do RC e o PC-1 através do TS-1. Na parte (b) é possível visualizar que o TS conecta o RC ao PC-2. Os produtos de ambos os caminhos são formados na medida em que há o aumento das distâncias entre as espécies  $ONH_2 \cdots O_2$  e  $O_2NH_2 \cdots O$ , visto na Figura 5b.

**Figura 6:** Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $amu^{1/2} a_0$ ), conectando o TS com o RC e PC da reação  $O_3+NH_2$ . Parte (a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2.



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

Em termos do controle cinético e termodinâmico, observa-se que a barreira do TS-1 é menor do que a do TS-2. Assim o primeiro caminho, que leva à formação do P-1, é favorecido cineticamente. Além disso, o mesmo sentido também é controlado pela

termodinâmica, já que os produtos P-1 são mais estáveis que o P-2  $\sim 87,0$  kcal mol<sup>-1</sup>. Em relação ao segundo caminho a formação do <sup>4</sup>P-2 não é viável pois sua energia é positiva, ou seja, acima da energia dos reagentes. Portanto, a formação majoritária deve ser dos produtos O<sub>2</sub> + ONH<sub>2</sub>.

#### 5.4 4. Reação entre o O<sub>3</sub> + Cl

A quarta reação envolve os reagentes O<sub>3</sub> e Cl, onde é previsto a formação dos produtos (O<sub>2</sub>+OCl) e (O+O<sub>2</sub>Cl) por caminhos distintos. Todas as energias relativas da reação encontram-se na tabela 5, calculadas no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ.

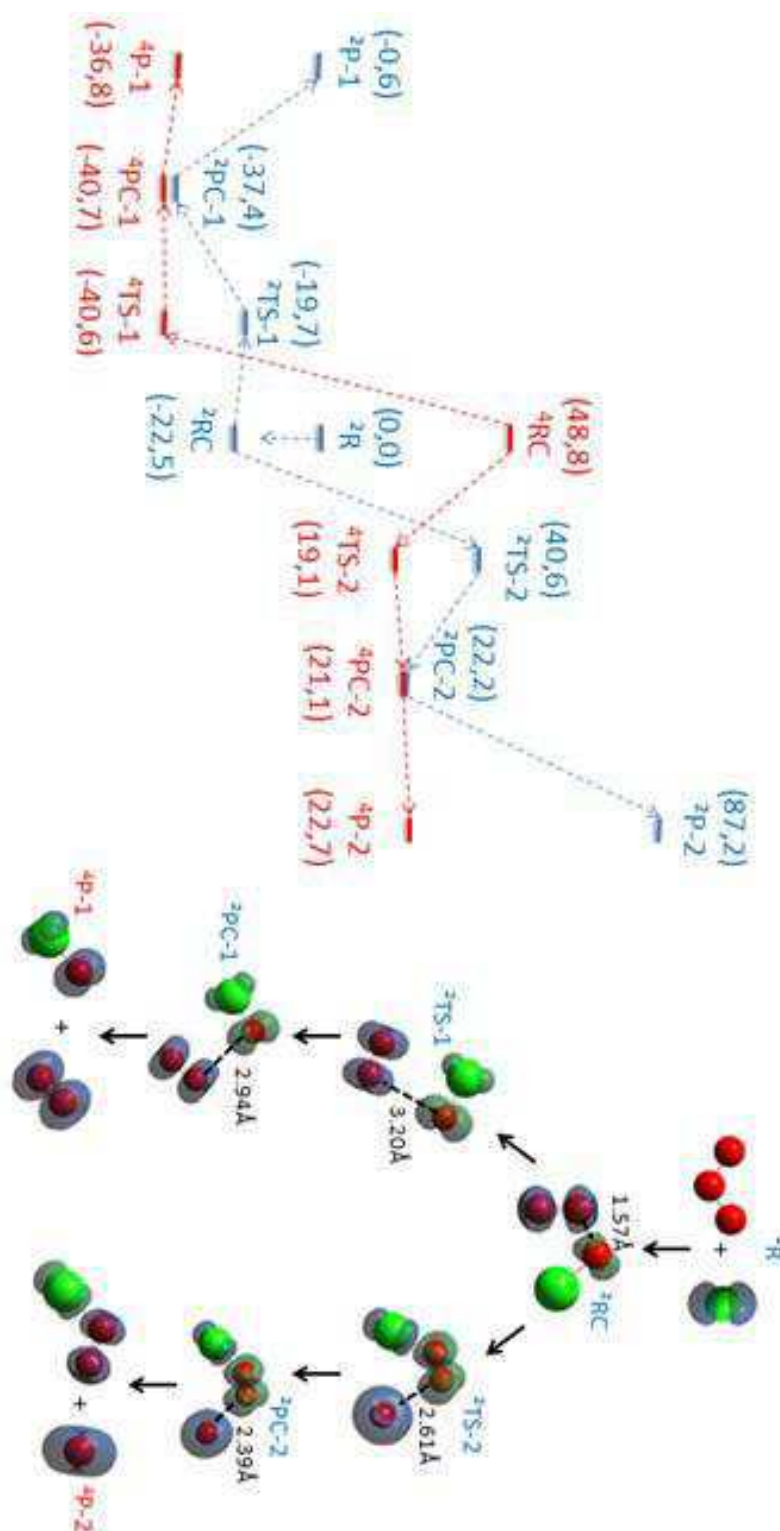
**Tabela 5:** Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. A energia dos pontos estacionários na multiplicidade quarteto, são do cálculo single-point, da estrutura otimizada no estado dubleto.

	<sup>2</sup> RC	<sup>2</sup> TS-1	<sup>2</sup> PC-1	<sup>2</sup> P-1	<sup>2</sup> TS-2	<sup>2</sup> PC-2	<sup>2</sup> P-2
$\Delta E + ZPE$	-22,4655	-19,737	-37,3883	-0,631	40,5867	22,1775	87,215
	<sup>4</sup> RC	<sup>4</sup> TS-1	<sup>4</sup> PC-1	<sup>4</sup> P-1	<sup>4</sup> TS-2	<sup>4</sup> PC-2	<sup>4</sup> P-2
$\Delta E$	48,855	-40,558	-40,714	-36,860	19,118	21,143	22,690

**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

No estudo e análise dessa reação foi observado também, como nas reações anteriores, dois momentos de mudança do estado de spin ao longo da reação (Figura 7).

**Figura 7:** Perfil da energia potencial da reação  $O_3+Cl$  calculada no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas geometrias moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho.



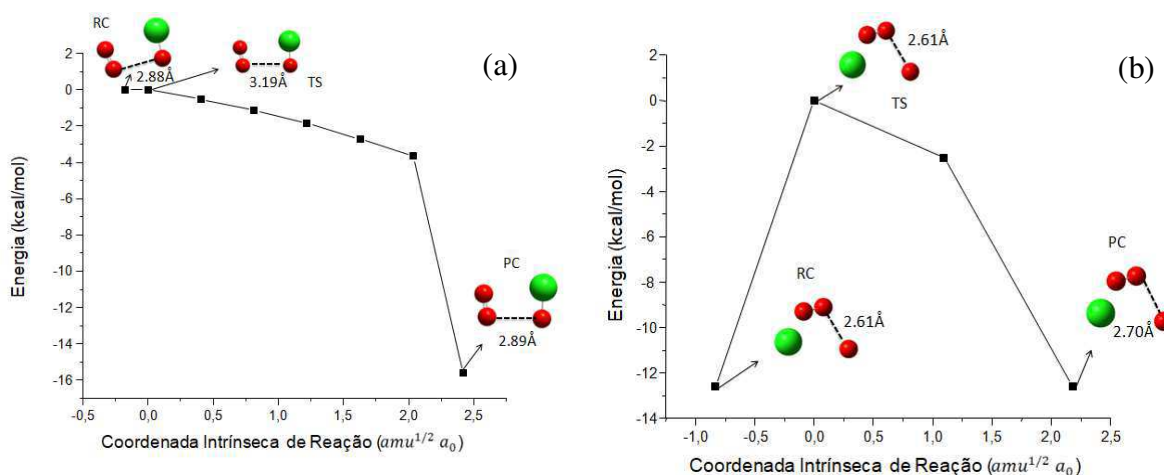
Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Partindo do  ${}^2\text{RC}$ , a reação tem uma barreira de ativação, no sentido do primeiro caminho de  $\sim 2,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  para caracterizar o  ${}^2\text{TS-1}$ . No entanto, comparando as energias dos estados de spin, é notório que o  ${}^4\text{TS-1}$  é mais estável  $\sim 20,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  do que o  ${}^2\text{TS-1}$ . Com isso, é visualizado o primeiro cruzamento da reação. Após o estado de transição  ${}^2\text{TS-1}$ , temos o  ${}^4\text{PC-1}$  com menor energia  $\sim 3,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que o  ${}^2\text{PC-1}$ . Na formação do produto ( $\text{O}_2 + \text{OCl}$ ) tem-se o  ${}^4\text{P-1}$  mais estável do que  ${}^2\text{P-1}$   $\sim 36,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Portanto, a partir do ponto estacionário  ${}^4\text{TS-1}$ , a reação segue na multiplicidade quarteto.

Para o segundo caminho, tem-se uma barreira de ativação de  $\sim 63,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  para o  ${}^2\text{TS-2}$ . Contudo, o  ${}^4\text{TS-2}$  possui energia inferior de  $\sim 41,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , onde então ocorre o cruzamento. Entre os PC-2, há uma diferença pequena de energia  $\sim 1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , porém, o  ${}^4\text{PC-2}$  está em um nível mais baixo de energia. Dando continuidade, nota-se no gráfico da PEP (figura 7) que o  ${}^4\text{P-2}$  possui maior estabilidade do que o  ${}^2\text{P-2}$  cerca de  $\sim 64,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

No sentido da reação para formação de ambos os produtos, na figura 7b, observa-se o aumento da distância, do  ${}^2\text{RC}$  para o  ${}^2\text{PC}$ , entre  $\text{ClO}\cdots\text{O}_2$  de  $1,37\text{\AA}$ , já entre  $\text{ClO}_2\cdots\text{O}$  aumenta  $0,82\text{\AA}$ . Na figura 8, é analisado o gráfico IRC, na parte (a) está a conexão do RC e o PC-1 através do TS-1. Na parte (b) é possível visualizar que o TS conecta o RC ao PC-2.

**Figura 8:** Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} a_0$ ), conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3 + \text{Cl}$ . Parte (a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2.



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

Por análise cinética e termodinâmica, nota-se que a barreira do TS-1 é menor do que a do TS-2. Assim, a reação é favorecida cineticamente no caminho que leva à formação do P-1. Este caminho também é controlado pela termodinâmica, já que os produtos P-1 são mais

estáveis que o P-2, pois o mesmo possui menor energia e a energia do P-2 encontra-se acima da energia dos reagentes, o que o torna inviável. Portanto, a formação majoritária deve ser dos produtos  $O_2 + OCl$ .

### 5.5 5. Reação entre o $O_3 + NO$

Para reação com os reagentes  $O_3 + NO$  é previsto a formação dos produtos ( $O_2 + NO_2$ ) e ( $O + NO_3$ ). Na tabela 6, encontram-se todas as energias relativas dos pontos estacionários da reação, calculadas no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ.

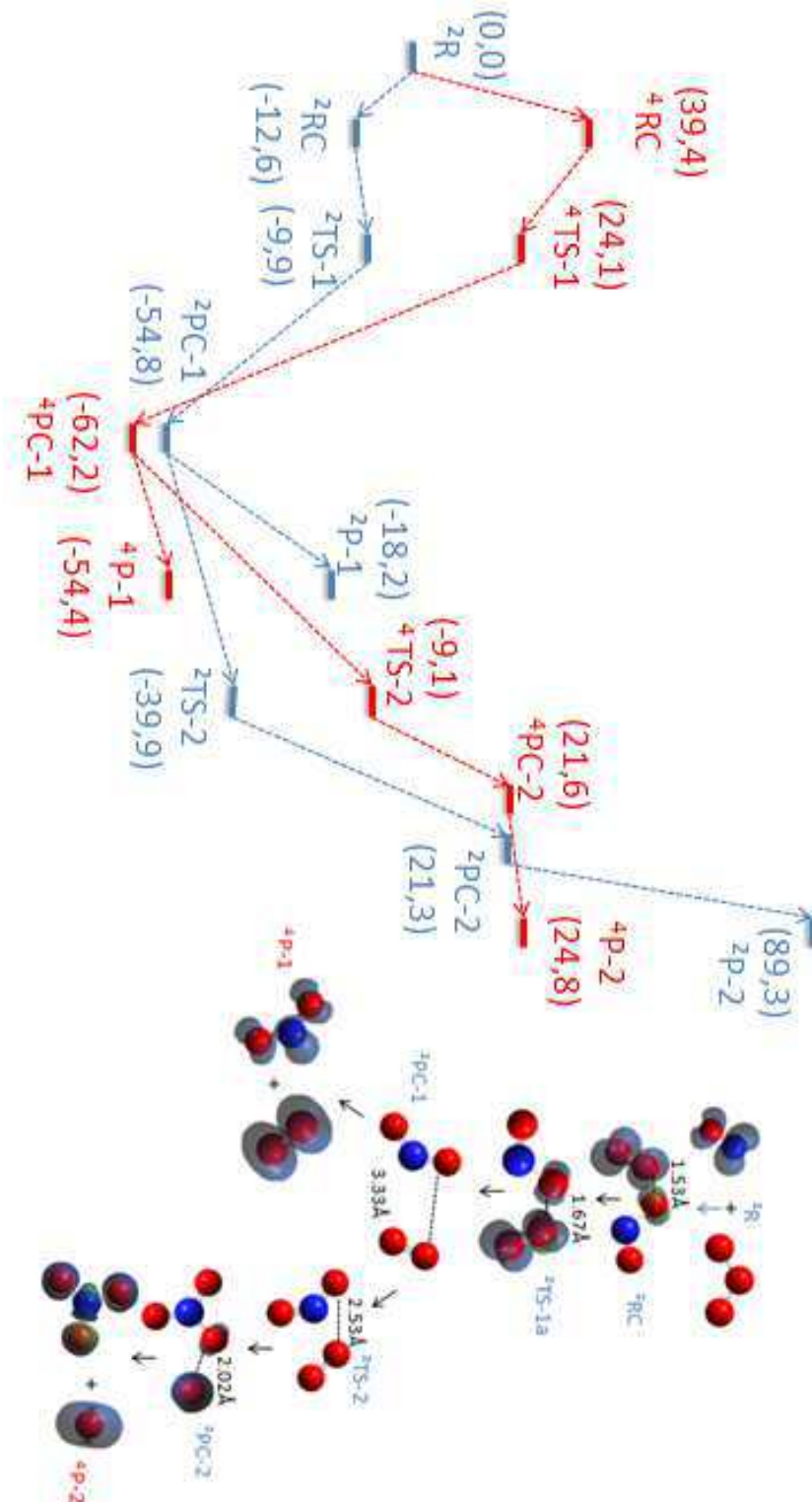
**Tabela 6:** Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. A energia dos pontos estacionários na multiplicidade quarteto, são do cálculo single-point, da estrutura otimizada no estado dubleto.

	<sup>2</sup> RC	<sup>2</sup> TS-1	<sup>2</sup> PC-1	<sup>2</sup> PC-2	<sup>2</sup> P-1	<sup>2</sup> P-2
$\Delta E + ZPE$	-12,6362	-9,9448	-54,795	21,3178	-18,1545	89,2843
	<sup>4</sup> RC	<sup>4</sup> TS-1	<sup>4</sup> PC-1	<sup>4</sup> PC-2	<sup>4</sup> P-1	<sup>4</sup> P-2
$\Delta E$	39,4325	24,1618	-62,2761	21,6362	-54,3832	24,7590

**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

Em comparação com as reações anteriores, já discutidas, esta possui um perfil de energia potencial um pouco diferente. Na figura 9, visualizam-se a PEP (Figura 9a) da reação, como também suas geometrias moleculares (Figura 9b).

**Figura 9:** Perfil da energia potencial calculada no nível UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ com as suas respectivas estruturas moleculares. A curva de energia potencial no estado de spin dubleto está em azul, enquanto que do estado de spin quarteto está em vermelho.



Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

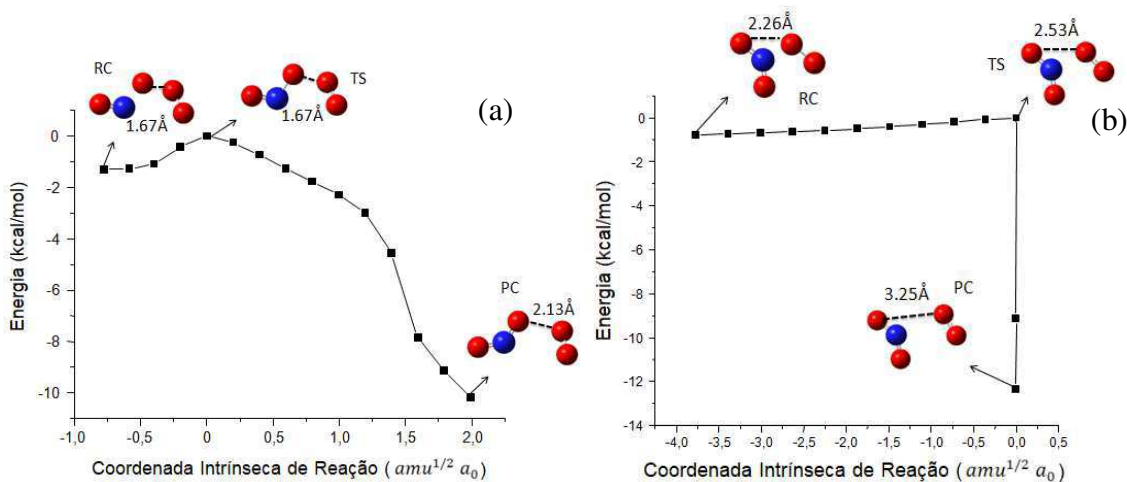


Inicialmente, com a caracterização do  $^2\text{RC}$ , que possui  $\sim 52,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  de energia mais estável que o  $^4\text{RC}$ , a reação passa por uma barreira de ativação para o  $^2\text{TS-1}$  com valor de  $\sim 2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Após esta caracterização, ocorre a formação do  $^4\text{PC-1}$ , onde é visualizado o cruzamento do estado de spin, assim, a reação prossegue no  $^4\text{PC-1}$  que possui energia  $\sim 7,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável do que o  $^2\text{PC-1}$ . Com a formação dos produtos fragmentados, nota-se que  $^4\text{P-1}$  é mais estável  $\sim 36,2 \text{ kcal mol}^{-1}$   $^2\text{P-1}$ .

A partir do  $^4\text{PC-1}$ , tem-se a formação do ponto estacionário  $\text{TS-2}$ , para então o  $\text{PC-2}$ . Contudo, levando em consideração as energias do  $\text{PC-2}$ , é observado que a formação do  $^2\text{PC-2}$  não é viável pois, é um caminho de alta energia. O que acontece é, seguindo o caminho da reação no estado quarteto, após o  $^4\text{PC-2}$  ocorre a formação do  $^4\text{P-1}$ . Assim, sendo apenas um ponto de cruzamento, entre o  $^2\text{TS-1}$  e o  $^4\text{PC-1}$ . Por fim, compreende-se que o produto majoritário da reação é o  $\text{O}_2 + \text{NO}_2$ . Vale destacar que como analisado nas outras reações, os produtos são formados na medida em que ocorre o aumento das distâncias (ver figura 9b).

Na figura 10, é apresentado o gráfico IRC, onde em (a) está a conexão do RC e o PC-1 através do TS-1. Na parte (b) é possível visualizar que o TS conecta o RC ao PC-2.

**Figura 10:** Energia potencial (em kcal/mol) ao longo da IRC ( $\text{amu}^{1/2} a_0$ ), conectando o TS com o RC e PC da reação  $\text{O}_3 + \text{NO}$ . Parte (a), caminho que leva a formação do produto PC-1 e parte (b) caminho para formação do PC-2.



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2019.

Fazendo uma análise geral para todas as reações é possível visualizar a densidade de spin alfa (em cor azul) sobre as estruturas moleculares, apresentadas nas figuras respectivas de cada reação. Com a formação do  $^2\text{RC}$ , esta densidade de spin alfa concentra-se em dois oxigênios da molécula do ozônio, onde assim permanece da mesma forma no  $\text{TS-1}$  e  $\text{TS-2}$ . Na formação do P-1 e P-2, tem-se a concentração da densidade de spin alfa, respectivamente,

sobre o oxigênio molecular e o oxigênio atômico. Com isso, demonstrando que estes produtos  $O_2$  e  $O$  são responsáveis pela multiplicidade quarteto dos produtos fragmentados e, conseqüentemente, pelo cruzamento das curvas de energia potencial.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse projeto, foi realizado o estudo das reações tendo como reagentes o  $O_3$  com H, OH,  $NH_2$ , Cl e NO. Para cada uma dessas reações, foi caracterizado o mecanismo com as geometrias moleculares e o perfil de energia potencial da reação química, discutido o possível momento onde ocorre a mudança de spin e analisado a seletividade na qual as reações seguem até a formação dos produtos.

A partir da metodologia estática foi possível revelar as mudanças nas posições dos núcleos necessárias para formar os produtos, e, como consequência, propor os caminhos de reação que levam a formação de produtos com estado de spin diferente dos reagentes. Essa diferença do estado de spin, entre os reagentes e os produtos, caracteriza o tipo de reação proibida por spin. Além disso, foi possível perceber uma similaridade nos caminhos de reação nas reações estudadas, com exceção da reação  $O_3 + NO$ , onde a mudança de estado de spin necessária para formar os ambos os produtos ocorre após o ponto estacionário  ${}^2Int-1$ . Para cada uma dessas reações estudadas, foi caracterizado o mecanismo com as geometrias moleculares, analisado a seletividade na qual as reações seguiriam. Com a metodologia estática utilizada foi possível propor a superfície de energia potencial com os caminhos das reações que levam a formação dos produtos com estado de spin diferentes, como identificado inicialmente. A partir do PEP foram caracterizados os produtos formados majoritariamente e com a modelagem molecular foi possível o entendimento do arranjo a nível molecular/atômico das reações químicas.

Foi possível analisar que os PEPs das reações são similares para o caminho que leva a formação dos produtos P-1 conforme o trabalho de Dupuis e colaboradores, isto pois, os pontos estacionários caracterizados (TS, PC e P) dando forma ao mecanismo da reação foram iguais para as reações  $X + O_3$ , onde  $X = H, Cl, OH$  e  $NH_2$ , diferindo apenas para a reação  $NO + O_3$  na qual houve a formação de um ponto intermediário e caracterização de um novo TS.

## REFERÊNCIAS

- BACHRACH, S. M., *Computational Organic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 2007;
- BLANKSBY, S. J. V.; et al. *Chem. Int.* 46, 2007, p. 4948–4950;
- BLANKSBY, S. J.; et al. *Chem.* 2007, 119, 5036–5038;
- CACACE, F. G. de Petris, F. Pepi, A. Troiani, *Science* 1999, 285, 81;
- CHACHIYO, T.; Rodriguez, J. H. *Journal of Chemical Physics*, 123, 2005, p. 094711;
- DUPUIS M. et al. *Theoretical study of the  $H+O_3 \leftrightarrow OH+O_2 \leftrightarrow O+HO_2$  system*. *J. Chern. Phys.*, Vol. 84, No.5, 1 Março 1986;
- 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.
- GRIMME, S. *The Journal of Chemical Physics*. 2006;
- GRIMME, S. Neese, F. *J Chem Phys*. 21 de outubro de 2007; 127 (15): 154116;
- HALLIWELL, B. *The Biochemical Journal*, 401, 1–11, 2007;
- HONG, Y. J.; Tantillo, D. J. *Nature Chem.* 6, 2014, p. 104–111;
- JUNIOR, J. R. L. Estudo Teórico e Experimental de CFC's e HCFC's Isolados em Matrizes Criogênicas. João Pessoa, 2008;
- LEAL, R. C. et al. A Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica. *Química Nova*, [s.l.], v. 33, n. 5, p.1211-1215, 2010;
- LEWARS, E.G (2011) Cálculos semi-empíricos. In: *Química Computacional*. Springer, Dordrecht;
- LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. Brooklyn College, City University of New York, 2014;
- LEITÃO, E. F. V.; Monte, S. A.; Monte, E. V.; de Souza, M. A. F.; Riveros, J. M.; *Chemistry Open*, 2017;
- LYKIN, A. O.; et al. *International Journal of Quantum Chemistry*, 116, 2016, p. 750–761;

- MARIANO, A; et al. Química Nova, Vol. 31, No. 5, 1243-1249, 2008;
- MORGON, N. H.; Custodio, R. Teoria do Funcional de Densidade. Química Nova, 18(1), 1995.
- ORTOLAN, A. O. Apostila de práticas de química computacional. Pato Branco, 2014;
- PEREIRA, A. M. Ligação de Hidrogenio Intermolecular entre  $\text{Cl}_3\text{CH}$  e  $\text{F}_3\text{CH}$  e as espécies receptoras de próton:  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  e  $\text{C}_4\text{H}_4$ ; 2016;
- RAUPP D., Serrano A. e Martins T. L. C. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 9, n. 12, p. 13-22, jul./dez. 2008;
- SANT'Anna, Carlos M. R. Rev. Virtual Quim., 2009, 1 (1), 49-57;
- SCHWARZ, H. *International Journal of Mass Spectrometry*, 237, 2004, p. 75–105;
- SEHESTED, K., Holcman, J., Hart, E. J. *J. phys. Chem.* 1983, 87, 1951, p. 255–259;
- SOUZA, M. A. F. de. Estudo computacional de dinâmica de reações químicas. Recife, 2012;
- SUMA, K. Y. Sumiyoshi, Y. Endo, Science 2005, 308, 1885. J. M. Van Doren, S. E. Barlow, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1987, 81, 85;
- VARANDAS, A. J. C.; YU, H. G., *Molecular Physics* 91, 1997, p. 301-318;
- VESSECCHI, Ricardo et al . Aplicação da química quântica computacional no estudo de processos químicos envolvidos em espectrometria de massas. Quím. Nova, São Paulo , v. 31, n. 4, p. 840-853, 2008;
- YOUNG, D. C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001;
- WILSON, S. *In Electron Correlation in Molecules; Claredon Press Oxford; New York, 1984.*