



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES *STRICTO-SENSU*

**COMPORTAMENTO NÃO-ARRHENIUS NO
REARRANJO DO 1,2-H
METILCLOROCARBENO: TUNELAMENTO
QUÂNTICO *vs* CANAIS REATIVOS
COMPETITIVOS**

YAGO SILVA DE SOUSA

Anápolis, GO
2018

YAGO SILVA DE SOUSA

**COMPORTAMENTO NÃO-ARRHENIUS NO
REARRANJO DO 1,2-H
METILCLOROCARBENO: TUNELAMENTO
QUÂNTICO *vs* CANAIS REATIVOS
COMPETITIVOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares como critério parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Valter Henrique Carvalho-Silva

**Anápolis, GO
2018**

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva de Sousa, Yago

SY12c COMPORTAMENTO NÃO-ARRHENIUS NO REARRANJO DO 1,2-H METILCLOROCARBENO: TUNELAMENTO QUÂNTICO *vs* CANAIS REATIVOS COMPETITIVOS/ Yago Silva de Sousa; orientador Valter Henrique Carvalho Silva. – Anápolis, 2018. 69 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) – Câmpus-Anápolis CET. Universidade Estadual de Goiás, 2018.

1. PIMD. 2. CPMD. 3. Correção de tunelamento de Bell. 4. Integral de Feynman. I. Henrique Carvalho Silva, Valter, oriente. II. Título.

"Qualquer coisa que você faça será insignificante, mas é muito importante que você o faça".

(Mahatma Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais e minha irmã pelo apoio que me dão de modo geral. Seus esforços para me proporcionar melhores condições serão certamente agraciados.

A minha avó, que sempre investiu e me orientou para a vida acadêmica em busca de um futuro seguro.

Ao restante da minha família, que se mantém unida e sempre com o astral elevado independente das adversidades. Os momentos de lazer, bem como as instruções e trocas de experiências foram fundamentais para meu desenvolvimento pessoal.

Aos meus amigos, que aqui não farei menções de nomes para não cometer nenhuma injustiça. Mas, quem esteve ao meu lado, sabe quem são, e certamente podem se sentir representados.

A minha companheira, Tainara Moraes, por todo seu suporte, compreensão e por sempre acreditar no meu potencial.

Ao meu orientador Dr. Valter Henrique Carvalho Silva por me dar a oportunidade de conhecer e evoluir no ato de fazer pesquisa, contribuindo de modo efetivo na minha formação.

As instituições de fomento, CAPES, FAPEG e a Universidade Estadual de Goiás pelo incentivo e investimento financeiro fornecido para que este trabalho fosse realizado.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu saudoso pai, Aurelino de Sousa Filho, e ao meu querido amigo Gustavo Xavier Moura Oliveira. Me sinto agraciado por ter tido um vínculo com pessoas extremamente maravilhosas como os senhores.

RESUMO

Devido sua composição estrutural, os carbenos são espécies altamente reativas. Com isso, são frequentemente observados em reações químicas na forma de intermediários reativos de curta duração e a cinética dos processos que envolvem estas espécies não se dá de forma trivial. A proposta desse trabalho é descrever o comportamento cinético do rearranjo intramolecular do átomo de H na molécula de metilclorocarbeno, levando em consideração a dependência da temperatura. Trabalhos anteriores apontaram uma curvatura fortemente côncava (comportamento *sub-Arrhenius*), caracterizando um desvio da linearidade no plot de Arrhenius. Uma série de hipóteses foram condicionadas a esse comportamento, dentre eles: caminhos competitivos; reação no estado excitado; tunelamento quântico; estados de transição variável, no entanto, esses estudos não foram conclusivos. Para maior compreensão descritiva da cinética reacional deste processo, realizamos um conjunto de simulações semi-quânticas através das dinâmicas moleculares de Car-Parinello e de Integrais de Trajetória identificando diversos caminhos reacionais. Adicionalmente, a geometria, energia e frequências dos pontos estacionários dos mecanismos obtidos pelas dinâmicas moleculares foram calculados via estrutura eletrônica nos níveis de cálculo B3LYP (CC-PVDZ, AUG-CC-PVTZ), B2PLYP (6-311++G*, CC-PVTZ) e WB97XD (AUG-CC-PVDZ). A constante cinética absoluta para a reação de inserção migratória do átomo de hidrogênio também foi calculada nos mesmos níveis. Os resultados encontrados neste estudo sugerem que o comportamento *sub-Arrhenius* se deve principalmente ao efeito de tunelamento no rearranjo intramolecular na molécula de metilclorocarbeno, não sofrendo efeitos de mecanismos competitivos.

Palavras chave: PIMD, CPMD, Correção de tunelamento de Bell, integral de Feynman.

ABSTRACT

According to their structural composition, carbenes are highly reactive species. Thus, they are often observed in chemical reactions in the form of short-lived reactive intermediates and the kinetics of the processes involving these species do not occur in a trivial way. The purpose of this work is to demonstrate the kinetic behavior of the intramolecular rearrangement of the H atom in the methylchlorocarbene molecule, taking into account the temperature dependence. Previous works have pointed out an upward curvature (*sub*-Arrhenius), characterizing a deviation from the linearity in the Arrhenius plot. A series of hypotheses were conditioned to this behavior, among them: competitive paths; reaction in the excited state; quantum tunneling; variable transition states, however, these studies were inconclusive. For a more descriptive understanding of the reaction kinetics of this process, we performed a set of semi-quantum simulations through Car-Parinello and Path Integrals molecular dynamics which identified several reactional paths. Additionally, the geometry, energy and frequencies of the stationary points of the mechanisms obtained by the molecular dynamics were calculated electronically at B3LYP (CC-PVDZ, AUG-CC-PVTZ), B2PLYP (6-311 ++ G *, CC -PVTZ) and WB97XD (AUG-CC-PVDZ) levels of calculation. The absolute kinetic constant for the hydrogen atom migration reaction was also calculated at the same levels. The results obtained in this study suggest that the *sub*-Arrhenius behavior is mainly due to the tunneling effect on the intramolecular rearrangement of the methylchlorocarbene molecule, excluding competitive mechanisms effects.

Keywords: PIMD, CPMD, Bell tunneling correction, Feynman Integrals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um carbeno.	7
Figura 2. Estados eletrônicos de um carbeno. Adaptado de (FRÉMONT; MARION; NOLAN, 2009).	9
Figura 3. Representação de uma reação em equilíbrio.	16
Figura 4. Diagrama de Arrhenius para a reação $F+H_2$. Dados retirados das referências (AQUILANTI et al., 2005, 2012).	22
Figura 5. Divergência encenada entre os possíveis caminhos para um processo clássico e quântico. Adaptado em (TUCKERMAN, 2002).	35
Figura 6. Representação das interações "interatômicas" e "intermoleculares" entre beads.	38
Figura 7. Nomenclatura da molécula de metilclorocarbeno manipulada para construção da Figura 10.	40
Figura 8. Representação do sistema reacional no estágio inicial (A) e final (B), realçando os produtos formados.	43
Figura 9. Progresso reacional da etapa de formação do cloreto de vinila em função da temperatura.	46
Figura 10. Curvas de energia livre para o rearranjo do átomo de H para a temperatura de 200 K (linha sólida) e 300 K (linha tracejada).	47
Figura 11. Representação do movimento exercido pela metila em torno do próprio eixo.	48
Figura 12. Geometrias otimizadas dos pontos estacionários do caminho do rearranjo 1,2-H metilclorocarbeno. Ângulos e diédricos são representados em graus e as distâncias de ligação em angstroms.	48
Figura 13. Pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial dos canais reacionais identificados nas simulações.	50
Figura 14. Diagrama de Arrhenius para a transferência interna do átomo de hidrogênio por TETC com correções de Bell.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
CD-SCSAG	Centrifugal-Dominant, small curvature, semiclassical, adiabatic, ground state
CVTST	Canonical Variational Transition State Theory
DFT	Density Functional Theory
DMC	Dinâmica Molecular Clássica
DMAI	Dinâmica Molecular <i>Ab Initio</i>
DME	Dinâmica Molecular de Ehrenfest
DMBO	Dinâmica Molecular de Born Oppenheimer
DMCP	Dinâmica Molecular de Car-Parinello
E_a	Energia de Ativação
E_0	Energia de barreira
ES	Equação de Schrödinger
HK	Hohenberg-Kohn
h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzmann
K_{eq}	Constante de Equilíbrio
KS	Khon-Sham
LFP	Laser Flash Photolysis
NVT	Nose-Hoover Thermostat
PAC	Time-resolved Photoacoustic Calorimetry

PIMD	Path Integral Molecular Dynamics
QTEA	Química Teórica Estrutural de Anápolis
TET	Teoria do Estado de Transição
URVA	Unified Reaction Valley Approach
VMD	Visual Molecular Dynamics

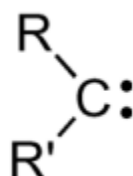
SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	7
CAPÍTULO I	9
1.1 História dos Carbenos	9
1.2 Reação de rearranjo intramolecular em carbenos	11
CAPÍTULO II	16
2.1 Fundamentação teórica em cinética química	16
2.2 Teoria do Estado de Transição	18
2.3 Tunelamento Quântico na Química	21
2.4 Correções de Bell	23
2.5 Regimes de Tunelamento	26
CAPÍTULO III	27
3.1 Mecânica Quântica	27
3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)	28
3.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	29
3.4 Dinâmicas Moleculares	31
3.5 Dinâmica Molecular <i>Ab Initio</i>	32
3.6 Dinâmica molecular por Integrais de Trajetória	34
CAPÍTULO IV	40
4.1 Procedimento Computacional	40
4.1.1 Dinâmicas Moleculares	40
4.1.2 Cálculos Estacionários de Estrutura Eletrônica	41
4.1.3 Obtenção de parâmetros cinéticos	42
CAPÍTULO V	43
5.1 Resultados e Discussões	43
5.2 Simulação das dinâmicas moleculares	43
5.3 Parâmetros Geométricos e Energéticos	48
5.4 Constante Cinética Absoluta	51
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

INTRODUÇÃO

Os estudos envolvendo carbenos têm sido desenvolvidos nos últimos 160 anos para aplicações em processos químicos. Tais espécies são definidas como compostos que possuem um átomo de carbono neutro divalente com seis elétrons em sua valência (HERMANN, 1855).

Figura 1. Representação esquemática de um carbeno.



Incertezas a respeito de suas configurações eletrônicas e geometrias em torno do carbono carbênico se estenderam por anos, desencadeando inúmeros questionamentos teóricos e experimentais (FRÉMONT; MARION; NOLAN, 2009). Assim, gradativamente, tais espécies foram descaracterizadas como meros intermediários no contexto das transformações orgânicas, passando a pautar temas centrais na química de coordenação (SCHUBERT, 1984).

A compreensão da cinética do processo reacional envolvendo carbenos se apresenta como um campo de estudo altamente chamativo em função da numerosidade destes (LAVILLA; GOODMAN, 1989a; LIU; BONNEAU, 1989; EVANSECK; HOUK, 1990a; MOSS; HO; LIU, 1992). De um modo geral, estes trabalhos têm observado fortes desvios nos parâmetros de ativação em relação aos calculados.

Em especial, a reação de formação do cloreto de vinila mediante a migração intramolecular do átomo de hidrogênio oriundo da molécula de metilclorocarbene tem despertado interesse da comunidade científica devido à falta de linearidade encontrada no diagrama de Arrhenius (DIX; HERMAN; GOODMAN, 1993). Uma série de hipóteses foram condicionadas ao comportamento *sub*-Arrhenius (curvatura côncava) observado neste processo, dentre elas: caminhos competitivos; reação no estado excitado; tunelamento quântico; estados de transição variável, no entanto,

ainda não há um consenso na literatura (DIX; GOODMAN, 1994; MORAIS; MUNDIM; FERREIRA, 2015) .

Dentre deste contexto, este trabalho tem como objetivo a compreensão detalhada da cinética de migração intramolecular do hidrogênio utilizando a Teoria do Estado de Transição com o incremento de correções que levem em considerações efeitos quânticos, vide Bell, combinado com as dinâmicas moleculares de Car-Parrinello e de Integrais de Trajetória, do inglês, *Path Integral Molecular Dynamics*.

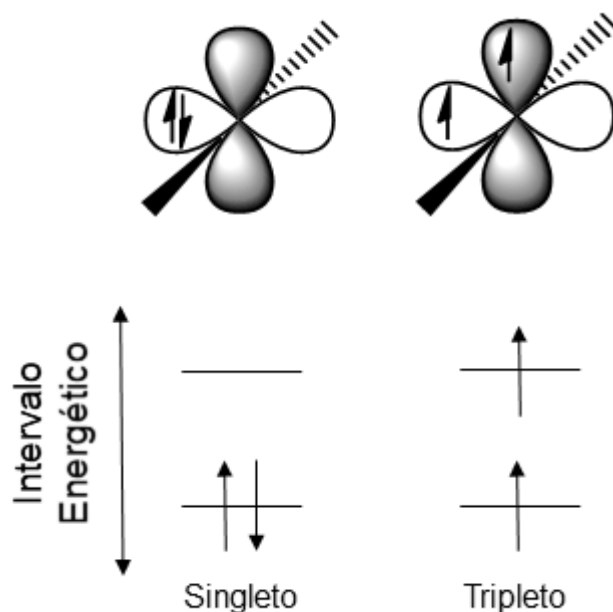
No primeiro capítulo do trabalho foram abordados o histórico e as diferenças estruturais das espécies carbênicas, bem como fatores que garantem suas estabilidades, além de fazer menções aos processos químicos que as mesmas são frequentemente observadas. Logo em seguida, um apanhado de estudos cinéticos referentes a reação sob estudo, assim como de trabalhos similares foram pontuados. Os capítulos II e III ficaram encarregados de pautar referenciais teóricos dos fundamentos da cinética química e ideias básicas dos principais métodos aplicados a química computacional, respectivamente. No capítulo IV, os procedimentos computacionais e materiais foram descritos. No capítulo V, são apresentados dados obtidos pelas dinâmicas moleculares, além de análises de trajetórias, perfis de energia livre e a quantificação da constante cinética. Por fim, considerações recorrentes e perspectivas futuras foram listadas.

CAPÍTULO I

1.1 História dos Carbenos

O metileno ($:\text{CH}_2$), é um radical orgânico que se apresenta como a forma mais simplificada destes compostos, também por isso denominado de carbeno-padrão. As classificações dessas espécies podem ser entendidas em termos da disposição de seu arranjo eletrônico, onde ao se comporem de spins emparelhados ou não, são classificados como “singletos” e “tripletos”, respectivamente (GRASSE et al., 1983). De forma pictórica, tem-se:

Figura 2. Estados eletrônicos de um carbeno. Adaptado de (FRÉMONT; MARION; NOLAN, 2009).



A hipótese da existência desses compostos foi levantada pela primeira vez em 1855 no trabalho de Geuther e Hermann (HERMANN, 1855). Poucos anos depois a síntese do trifenilclorometileno materializou o primeiro carbeno da história (GOMBERG, 1900). Posteriormente, o reconhecimento de inúmeros intermediários em reações carbônicas derivadas do metileno estabeleceu, por fim, a existência destes compostos.

Os carbenos podem ser obtidos por diversas vias: decomposição (térmica ou não); eliminações radicalares impulsionadas por fotólises; α eliminação dentre outras (ARDUENGO III; HARLOW; KLINE, 1991). Em geral, sua formação trata-se da remoção de grupos funcionais e/ou átomos de precursores estáveis. Um ponto de destaque dos carbenos refere-se a sua atuação no meio reacional, podendo ser tanto nucleófilico quanto eletrofílico (FRÉMONT; MARION; NOLAN, 2009).

Estes, apresentam diferentes comportamentos reativos e de estabilidade em função de sua estrutura e da ambientação inserida. Observa-se em carbenos tripletos, uma não reatividade com ligações carbono-halogênio. Tais podem ser estabilizados pela ressonância dos elétrons “livres” em uma rede aromática, bem como a disposição de espécies que apresentam potenciais para observação de impedimento estérico em sua vizinhança (ROTH, 1977).

Adicionalmente, as eletroafinidades de ambos os substituintes apresentam certa relevância em termos energéticos. Grupos retiradores de densidade eletrônica favorecem o estado de singlete, estabilizando o orbital não preenchido, aumentando o caráter s da espécie (HARRISON, 1971). A deslocalização eletrônica (efeito mesomérico) atuante entre o metileno e os α -substituintes determinam a geometria dos carbenos e desempenham um papel ativo na sua estabilização termodinâmica (HOFFMANN; ZEISS; VAN DINE, 1968). Conforme a natureza do substituinte, e o efeito que o mesmo impõe, os carbenos singletos se dividem em cinco sub categorias, das quais foram pormenorizadas na literatura de Frémont e colaboradores (FRÉMONT; MARION; NOLAN, 2009).

Como já mencionado, hoje, a aplicação de carbenos na química de coordenação é ampla, muito em virtude de sua mobilidade interativa com os centros metálicos, o que amplia seu uso principalmente em rotas sintéticas.

Além do contexto citado acima, existe inúmeros outros processos reacionais em que a observação das espécies carbênicas é promovida, tais como rearranjos/decomposição por dimerização de alcenos, inserção C-H, ciclopropanação de alcenos, abstração de H em alcenos, interação C-H que leve a formação de radicais simples, entre outros (HO et al., 1989; ALDER et al., 2004; CATTOËN et al., 2005; MOSS; TIAN, 2005).

1.2 Reação de rearranjo intramolecular em carbenos

Em 1969, Moss e Mamantov, publicaram um artigo avaliando o efeito substituinte na estereoseletividade e estereoespecificidade de espécies carbênicas. O metilclorocarbeno, ($\text{H}_3\text{C} - \ddot{\text{C}} - \text{Cl}$), espécie oriunda de uma fotólise estimulada da metilclorodiazirina, se apresentou como uma molécula interessante, devido ao grupamento cloreto atribuir certa resistência a reorganização intramolecular, favorecendo assim a adição de outros compostos. Desde então, devido sua simplicidade e estabilidade, estudos envolvendo o metilclorocarbeno têm sido desenvolvidos com o objetivo de denotar o comportamento dos carbenos (MOSS; MAMANTOV, 1969).

Uma das reações mais intrigantes envolvendo o metilclorocarbeno, se dá pela formação do cloreto de vinila (pela migração intramolecular do átomo de hidrogênio) e outros produtos secundários mediante a adição de alcenos (MOSS; MAMANTOV, 1969).

Uma das primeiras medições da constante cinética para este processo em solução, foi feito através da técnica de calorimetria fotoacústica resolvida no tempo, do inglês, *time-resolved photoacoustic calorimetry (PAC)* (RUDZKI; GOODMAN, 1985; LAVILLA; GOODMAN, 1987). O uso da mesma permite a extrapolação tanto de dados cinéticos quanto termodinâmicos. Os autores encontraram a 298 K, uma constante cinética da ordem de $k_r = 1,36 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, adicionalmente, uma energia de ativação da ordem de 4,9 kcal/mol, bem como uma entalpia de formação de -42,1 kcal/mol. Tais resultados foram atribuídos a estabilidade do substituinte Cl. No entanto, tal técnica não forneceu informações estruturais dos intermediários reativos (LAVILLA; GOODMAN, 1989a).

A quantificação da constante cinética para carbenos oriundos das arilhalodiazirinas também pode ser obtida por *laser flash photolysis (LFP)*. Entretanto, para aquil-cloro-carbenos, o uso desta metodologia se restringe em função da não absorção destes na região de monitoramento. Contornando este problema, se faz necessário a implementação da técnica denominada *pyridine probe*, que torna possível a avaliação dos parâmetros cinéticos (JACKSON, 1988).

Com isso, Liu e Bonneau (LIU; BONNEAU, 1989), constataram que o rearranjo do átomo de hidrogênio na etapa de formação do cloreto de vinila geralmente é um processo lento, onde um caráter ambifílico deste carbeno é observado. Nesta ocasião, trabalhando à 295 K, com um comprimento de onda de 360 nm, foi possível repetir os cálculos anteriormente descritos em PAC (RUDZKI; GOODMAN, 1985; LAVILLA; GOODMAN, 1987), encontrando o valor para a constante cinética igual a $k_r = 1,4 \times 10^6 s^{-1}$ em heptano.

A literatura tem evidenciado que os valores obtidos para os parâmetros de ativação, mais especificamente a altura de barreira e entropia para rearranjos intermoleculares de hidrogênios entre o carbono 1 e carbono 2 em carbenos singletos, são bastante diferentes dos previstos pela teoria. Geralmente, esses últimos são consideravelmente maiores do que os empíricos (EVANSECK; HOUK, 1990b; LIU; BONNEAU, 1996; MERRER et al., 1998; KRAKA; CREMER, 2002; SHERIDAN et al., 2003). Por exemplo, na reação do rearranjo intermolecular do metilclorocarbeno, os dados obtidos pelo modelo de Eyring, $E_a = 4,9 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^* = -16,7 \text{ u. a.}$, se diferem significativamente dos valores calculados em MP4/6-311G** e MP2/6-31G*, $\Delta E^* + \Delta ZPE = 11,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^* = -3,1 \text{ u. a.}$ (LAVILLA; GOODMAN, 1989b; EVANSECK; HOUK, 1990b).

Assim, a necessidade por uma resposta aos desvios observados impulsionou pesquisas pontuais buscando uma melhor descrição desses eventos.

Dix e Goodman, estudaram o rearranjo de 1,2-H em metilclorocarbeno por meio da espectroscopia de absorção de nanosegundos, implementando o método de *pyridinium ylide* (JACKSON, 1988), foi possível promover um aumento no intervalo na temperatura, passando a avaliar de 203 a 353 K, o que antes era inviável pelas limitações de PAC. Ao se fazer o levantamento do diagrama de Arrhenius, $\ln k_r \text{ vs } 1/T$, observou-se claramente uma pronunciada curvatura côncava sobre a faixa de temperatura empregada (DIX; HERMAN; GOODMAN, 1993; DIX; GOODMAN, 1994).

Atualmente, sabe-se que os desvios da linearidade no diagrama de Arrhenius estão inseridos em dois regimes bastante distintos denominados *sub-Arrhenius* e *super-Arrhenius*. De um modo geral, há uma concordância na literatura em que os

processos que apresentam um comportamento sub-Arrhenius estão intimamente relacionados com tunelamento quântico, enquanto o comportamento super-Arrhenius é uma manifestação típica de contribuições de fenômenos coletivos clássicos, onde o transporte (por exemplo, difusão, permeabilidade da membrana) de partículas desempenham um papel fundamental (CARVALHO SILVA, 2013).

Quando a publicação do estudo foi realizada, as explicações levantadas para este comportamento anômalo foram dadas em função de várias hipóteses:

- i. Uma das possibilidades se diz respeito ao rearranjo ter um estado de transição variável. Tal levantamento está baseado na sua pequena energia de ativação somado a uma substancial entropia negativa;
- ii. Outra probabilidade está diretamente relacionada a caminhos competitivos para a formação do cloreto de vinila e produtos adicionais. Assim, as contribuições efetivas de quaisquer vias reacionais mudariam diretamente em função da temperatura;
- iii. Que a reação ocorra em um estado excitado triplete;
- iv. Efeitos de solvatação relevantes;
- v. Distinto cenário envolve a contribuição do tunelamento quântico. Como sugerido pela teoria, a reação procede classicamente a temperaturas mais elevadas, porém, a baixas temperaturas, o efeito quântico pode se apresentar relevante mesmo quando a barreira energética clássica seja pequena. Aliado a isso, a massa e o pequeno deslocamento do átomo de hidrogênio, se apresenta como fatores favoráveis para a observação completa do rearranjo via tunelamento

À medida que as hipóteses levantadas fornecem um amplo campo de diretrizes, foram promovidos estudos teóricos, tendo como objetivo comum a descrição confiável do comportamento observado (DIX; HERMAN; GOODMAN, 1993).

Em 1993, para a avaliar a cinética reacional, fez-se o uso da teoria do estado de transição variacional canônica, do inglês, *canonical variational transition-state theory* (CVT) (TRUHLAR; GARRETT, 1980), uma vez que a mesma,

permite a localização do ponto na superfície de energia potencial que corresponde a minimização da constante cinética de reação, que é o máximo da energia livre de Gibbs. Empregando o código *POLYRATE*, Truhlar et al. (ISAACSON et al., 1987) para o processo dinâmico reativo, o caminho de mínima energia para o deslocamento do átomo de hidrogênio foi gerado no nível de teoria MP2/6-31G*. Com isso, pôde-se constatar uma mudança insignificante do ponto de sela, não confirmando efeito variacional relevante na localização do estado de transição.(STORER; HOUK, 1993).

No mesmo estudo (STORER; HOUK, 1993), as constantes cinéticas foram tratadas com formulações que incrementam correções de tunelamento, mediante ao método *centrifugal-dominant, small curvature, semiclassical, adiabatic, ground state (CD-SCSAG)*. Como resposta, os parâmetros de ativação para a reação a 298 K foram: $k_r = 1,35 \times 10^6 s^{-1}$, $E_a = 7,7 kcal/mol$ e $\Delta S^* = -14,9 u. a.$, que estavam em melhor acordo com os dados experimentais.

Empregando uma metodologia análoga utilizada por Storer e Houk, operando no intervalo de temperatura do procedimento experimental (203 a 353 K), Truhlar e colaboradores (ALBU et al., 2002) reproduziram o passo de formação de cloreto de vinila. Diferentemente dos trabalhos anteriores, manusearam o processo tanto na fase gasosa, como em específicos solventes (n-heptano e 1,2-dicloroetano), buscando observar efeitos de solvatação. Aqui, constataram uma melhora no acordo entre os dados computados e os preditos experimentalmente quando incluídos a solvatação e o tunelamento nos cálculos, porém, tal acordância não se mostrou satisfatória.

Outro estudo que colocou à prova a contribuição do efeito túnel no rearranjo atômico do hidrogênio, foi realizado através da *unified reaction valley approach (URVA)* (KONKOLI; KRAKA; CREMER, 1997). Os autores, por mais que não descartasse a relevância do tunelamento no sentido da quantificação da constante cinética, este não foi creditado como o principal agente causador da não linearidade nas correlações medidas. O comportamento *sub-Arrhenius* foi atribuído a eventuais interações bimoleculares de carbenos, uma vez que estas se mostraram mais ativas a baixas temperaturas (KRAKA; CREMER, 2002).

Como a reatividade química pode ser compreendida em termos cinéticos e/ou termodinâmicos, Schreiner et al. publicou uma revisão sobre as reatividades das espécies de carbênicas, abordando como os processos classicamente proibidos afetam os parâmetros quantitativamente previstos através da formulação de Eyring. Nesse sentido, observa-se que os processos promovidos por tunelamento podem ser tratados como eventos gerais, especialmente aqueles que envolvem transferência de átomos com massas reduzidas, não os limitando à temperaturas criogênicas (SCHREINER et al., 2011; LEY; GERBIG; SCHREINER, 2012).

Uma alternativa considerada para sistemas similares, se baseia na distribuição espacial do estado de transição, onde a formação de dímeros apresenta potenciais efeitos de repaginação dos parâmetros cinéticos (MORAIS; MUNDIM; FERREIRA, 2015).

Dentre deste contexto, este estudo tem como objetivo compreender a origem do comportamento *sub-Arrhenius* observado na reação de formação do cloreto de vinila a partir do metilclorocarbeno, considerando os efeitos dos fenômenos quânticos e a formação de caminhos competitivos.

CAPÍTULO II

2.1 Fundamentação teórica em cinética química

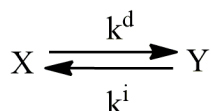
A cinética química é a área encarregada pelo estudo das velocidades das reações químicas bem como a análise das condições que as afetam. Um dos pioneiros a divulgar a cinética foi o químico van't Hoff em 1884 mediante a publicação do livro “*Estudo de Dinâmica Química*” (VAN'T HOFF, 1884). Através de um tratamento termodinâmico na fase gasosa, o mesmo propôs que a constante de equilíbrio (K_{eq}) de uma reação é dada conforme a relação descrita na *Equação 1*.

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = -\frac{\Delta E^\circ}{RT^2} \quad (1)$$

onde ΔE° é a variação de energia interna padrão para a reação, R é a constante dos gases ideais e K_{eq} a constante de equilíbrio.

Considerando um estado de equilíbrio para uma reação genérica do tipo:

Figura 3. Representação de uma reação em equilíbrio.



Onde X representa os reagentes, Y os produtos, k^d e k^i são as constantes de velocidades para a reação direta e inversa, respectivamente. Assim, a constante de equilíbrio é definida por:

$$k_{eq} = \frac{[Y]_{eq}}{[X]_{eq}} = \frac{k^d}{k^i} \quad (2)$$

uma vez que para qualquer reação no estado de equilíbrio, a constante de equilíbrio poderá ser obtida mediante a razão das constantes de velocidade.

Considerando que a constante de velocidade de reação varia em função da temperatura, Van't Hoff dividiu a *Equação 1* para a parte direta e inversa:

$$\frac{d \ln k^d}{dT} = \frac{E^d}{RT^2}, \quad (3)$$

e

$$\frac{d \ln k^i}{dT} = \frac{E^i}{RT^2} \quad (4)$$

Ao integrar as Equações 3 e 4, obtém-se a conhecida equação de Arrhenius, a qual descreve a influência da temperatura sobre a constante de um amplo número de reações (ARRHENIUS, 1887).

$$k^d = A^d \exp\left(-\frac{E^d}{RT}\right) \quad (5)$$

e

$$k^i = A^i \exp\left(-\frac{E^i}{RT}\right) \quad (6)$$

onde E é a energia de ativação, definida como a energia necessária para se observar um rearranjo molecular que resultará na formação dos produtos; A é o fator pré-exponencial. Ambos os parâmetros citados são constantes obtidas empiricamente através de ajustes de dados experimentais.

Como não é possível extrair informações *ab initio*, a racionalização da proposta de Arrhenius em busca de entender e como calcular esses parâmetros sempre foi uma preocupação pós sua formulação.

Na tentativa de uma formulação generalizada para a constante cinética, Max Trautz e Willian Lewis (1916-1918) formularam uma teoria a qual posicionava a ideia de que os reagentes deveriam colidir entre si para observar uma reação, embora apenas uma certa fração dessas colisões teria energia suficiente para formar seus respectivos produtos. Tal alegação ficou conhecida como “Teoria Cinética das Colisões”, que embora expunha uma visão dos mecanismos envolvidos nas dinâmicas reacionais, esbarrava mediante suas aproximações na reprodução fidedigna dos dados experimentais (TRAUTZ, 1916; LEWIS, 1918).

Uma outra proposta foi desenvolvida por Eyring e colaboradores em 1935, que iria mais tarde mudar o patamar do estudo de cinética química, conquistando uma aceitação gradativa da comunidade científica. Tal metodologia ficou conhecida

como “Teoria do Estado de Transição (TET)”, do inglês *Transition-State Theory (TST)* (EYRING, 1935a).

2.2 Teoria do Estado de Transição

A ideia base da TET proposta por Eyring parte da hipótese fundamental de que a conexão entre os reagentes e os produtos em uma reação bimolecular elementar, se dá mediante a existência de uma superfície divisora (que pode ser considerado como o estado de transição se este representar um ponto de sela na superfície de energia potencial) (EYRING, 1935b; LAIDLER; KING, 1983; CARVALHO SILVA, 2013).

Como a derivação dessa teoria se baseia em três princípios da físico-química: (i) tratamento termodinâmico, (ii) tratamento da teoria cinética dos gases e (iii) tratamento da mecânica estatística, é possível que extrapolações sejam feitas.

Devido ao tratamento termodinâmico, assume-se a existência de quase-equilíbrio entre o complexo ativado e os reagentes



onde A e B são os reagentes, P o produto da reação e $[C]^*$ é o complexo ativado.

Considerando que a velocidade de formação dos produtos seja diretamente proporcional a concentração do complexo ativado (ATKINS; DE PAULA, 2008), têm-se:

$$\frac{d[P]}{dt} \propto [C]^* \quad (8)$$

aliado ao estado de equilíbrio das concentrações dos reagentes para a formação do complexo ativado

$$[C]^* = k_{eq}^* [A][B] \quad (9)$$

pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\frac{d[P]}{dt} \propto k_{eq}^* [A][B] \quad (10)$$

A constante que garante a proporcionalidade, denominada k_p , foi prescrita pela distribuição energética do equilíbrio de Boltzmann, mediante conceitos da mecânica estatística e quântica (ATKINS; DE PAULA, 2008).

$$k_p = \frac{k_B T}{h} \quad (11)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck e T a temperatura.

Conseqüentemente, a velocidade de formação de um determinado produto ao passar pelo estado de transição é dada por:

$$\frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{k_B T}{h} \right) k_{eq}^* [A][B] \quad (12)$$

Generalizando, a constante cinética, a uma temperatura T é calculada da seguinte forma

$$k(T) = \left(\frac{k_B T}{h} \right) k_{eq}^* \quad (13)$$

Considerando que a constante de equilíbrio pode ser relacionada à variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^*) através de relações termodinâmicas simples, que gera como resposta

$$k_{eq}^* = \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (14)$$

Desta forma, em condições específicas, onde não haja variação da temperatura ou pressão, a energia de Gibbs pode ser expressa em termos da entalpia e entropia, logo

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (15)$$

onde ΔH^* e ΔS^* são a entalpia e entropia de ativação do sistema, respectivamente.

Dada definição, pode-se reescrever a *Equação 14* na forma,

$$k_{eq}^* = \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (16)$$

onde uma releitura da constante cinética é realizada, sendo este parâmetro dado por

$$k(T) = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT} \right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad (17)$$

Uma outra forma bastante comum de se encontrar a constante de equilíbrio, é feito através do tratamento da mecânica quântica e termodinâmica estatística, onde o termo dependente da entropia é apresentado em termos da probabilidade de reação, utilizando funções de partição das entidades moleculares (CARVALHO SILVA, 2013).

$$k(T) = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \left(\frac{Q_{C^*}}{Q_A Q_B} \right) \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{RT} \right) \quad (18)$$

onde Q_A , Q_B e Q_{C^*} são as funções de partição para os reagentes A e B , e para o estado de transição, $[C]^*$, respectivamente.

A função de partição para cada entidade molecular é calculada considerando contribuições energéticas de uma molécula: translacional, rotacional, vibracional e eletrônica.

$$Q_j = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elet} \quad , \quad j = A, B, C^* \quad (19)$$

onde, Q_{trans} , Q_{rot} , Q_{vib} e Q_{elet} representam as contribuições energéticas de translação, rotação, vibração e eletrônica, respectivamente, para cada entidade molecular j . Essas contribuições são calculadas baseadas nas energias quantizadas obtidas das soluções da equação de Schrödinger (CARVALHO SILVA, 2013).

Assim, o cálculo da constante cinética fica, de forma resumida, em encontrar as funções de partição do sistema sob investigação, os quais podem ser obtidos com softwares destinados a cálculos de estrutura eletrônica e afins.

Por outro lado, uma vez que a formulação proposta por Eyring, está alicerçada dentro de um regime clássico, a mesma apresenta algumas limitações. Destacam-se: a negligência que a mesma aplica a trajetórias que retornam, evento conhecido como “*recrossing*” e a não consideração de efeitos puramente quânticos, vide tunelamento e energia do ponto zero (CÂNDIDO; MUNDIM, 2012).

Para considerar comportamentos não-Arrhenius em reações químicas, algumas correções foram apresentadas e aplicadas a teoria de Eyring, com objetivos de descrever eventuais desvios. Os primeiros esforços para introduzir a

probabilidade de “penetração” da barreira de energia potencial foram realizados por Eckart, Wigner e Bell (ECKART, 1930; WIGNER, 1932; BELL, 1958b, 1980a).

2.3 Tunelamento Quântico na Química

A TET parte da hipótese de que a energia de ativação é exatamente igual à altura de barreira potencial. Com essa definição, surge a necessidade de correção da constante cinética por intermédio do tunelamento quântico (AQUILANTI et al., 2012; CARVALHO SILVA, 2013).

Este último, está relacionado ao tratamento ondulatório dado as partículas subatômicas proposta pela mecânica quântica. O conceito do fenômeno pode ser exemplificado pela probabilidade de uma partícula com energia W , menor que a altura de barreira potencial (E_0), “tunelar” a barreira potencial. Em um contexto clássico, não há possibilidades de se encontrar partículas do outro lado da barreira sob essas condições ($W < E_0$) (CÂNDIDO; MUNDIM, 2012; CARVALHO SILVA, 2013; COUTINHO et al., 2016).

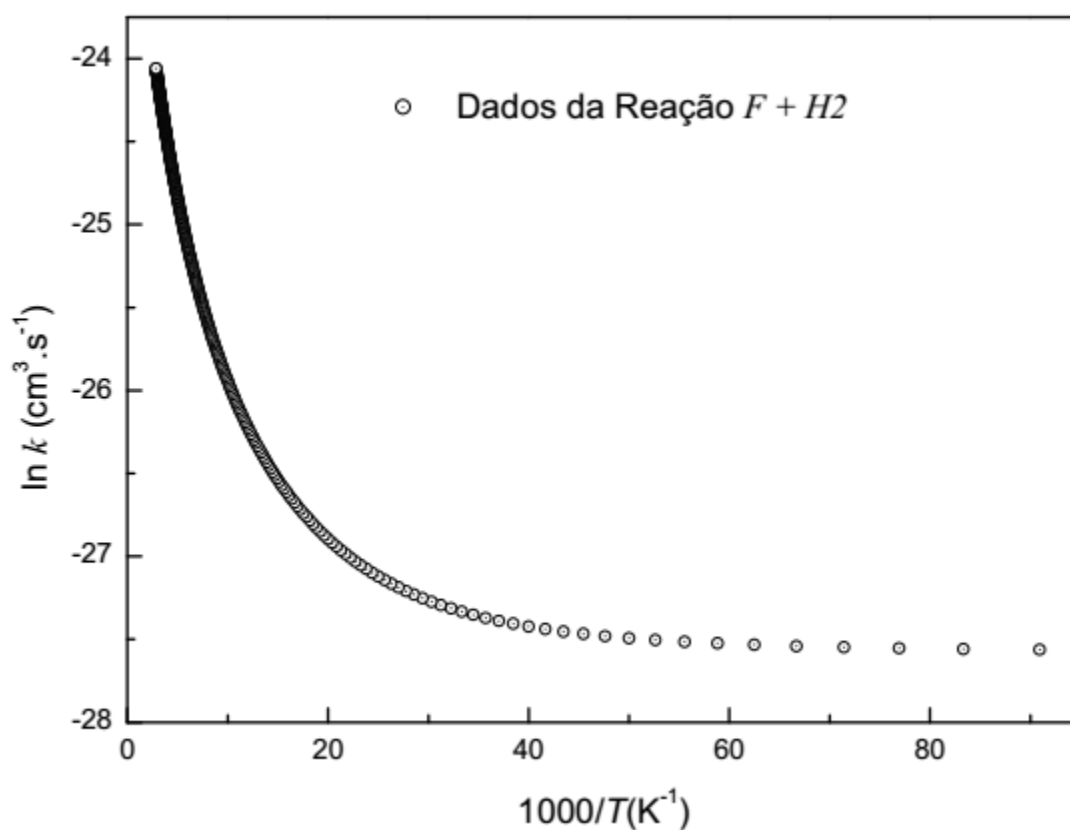
Em reações químicas onde há transferência de partículas, incluir o efeito de tunelamento torna-se essencial, principalmente tratando-se de partículas leves, como prótons e o átomo de hidrogênio, onde, são observados um maior caráter ondulatório, o que torna o efeito quântico mais pronunciado (CARVALHO SILVA, 2013).

O efeito de tunelamento exerce uma influência direta no valor da constante cinética, principalmente a baixas temperaturas. Essa variação pode ser constatada mediante ao levantamento do diagrama de Arrhenius. Para baixas temperaturas, reações que envolvam transferência de átomos com massas reduzidas, como o hidrogênio, observa-se uma curvatura para cima, caracterizando o comportamento de um sistema *sub-Arrhenius* (BRAUN et al., 1996).

Um caso típico desse regime é representado pela reação do átomo de flúor com hidrogênio molecular. Para este sistema, uma série de dados cinéticos teóricos e experimentais fornecidos na literatura tem permitido validar vários modelos teóricos para constante cinética. Dada reação é tomada como referência devido a

existência de resultados exatos obtidos via mecânica quântica para várias superfícies de energia potencial, proporcionando valores de referência para constantes cinética para um largo alcance de temperaturas (AQUILANTI et al., 2005, 2012). Na Figura 4, observa-se uma nítida demonstração do comportamento *sub*-Arrhenius, devido a manifestação do tunelamento quântico a baixas temperaturas.

Figura 4. Diagrama de Arrhenius para a reação $F+H_2$. Dados retirados das referências (AQUILANTI et al., 2005, 2012).



A referência (LIMBACH; LOPEZ; KOHEN, 2006) fornece exemplos adicionais dentro do contexto *sub*-Arrhenius onde o efeito túnel se mostra predominante.

Em contrapartida, para partículas mais pesadas, o pronunciamento está de maior acordo com a linearidade prevista pela lei de Arrhenius (ARRHENIUS, 1889).

A não inclusão dos efeitos de tunelamento quântico nos cálculos das constantes cinéticas pode prejudicar a descrição cinética reacional de determinados sistemas. Como já mencionado anteriormente, uma série de discussões e propostas foram desenvolvidas na tentativa de incluir efeitos quânticos na constante cinética.

O modelo proposto por Bell (BELL, 1958b, 1980b) para incorporar o efeito túnel na predição da constante cinética é amplamente aceito e utilizado nas literaturas de alto impacto, devido a sua simplicidade e eficiência (NORTHROP, 1999; MASGRAU et al., 2004; COUTINHO et al., 2018).

2.4 Correções de Bell

A primeira tentativa de Bell de incorporar uma aproximação foi realizada em 1935, fornecendo um fator de correção mediante a resolução da Equação de Schrödinger baseado no tratamento de Wentzel, Kramers e Brillouin (WKB) (BELL, 1935; BITTNER, 2003). Tal feito simplificou sistematicamente o cálculo para a permeabilidade de barreira quando comparado a Eckart. O meio de aproximação adotado, considera que a função de onda possa ser escrita como:

$$\psi(x) = e^{s(x)}. \quad (20)$$

Assim, a Equação de Schrödinger pode ser reescrita conforme:

$$\frac{d^2s}{dx^2} + \left(\frac{ds}{dx}\right)^2 + \frac{8\pi^2m}{h^2}[W - V(x)] = 0. \quad (21)$$

onde W é a energia total da partícula, $V(x)$ o potencial dependente da posição e m a massa da partícula tunelada.

Adicionalmente, deve-se levar em consideração que, o primeiro termo é muito pequeno quando se comparado ao restante, sendo assim, obtém-se a primeira aproximação para a função de onda.

$$\psi(x) = e^{\pm \frac{2\pi\sqrt{2m}}{h} \int \sqrt{W - V(x)} dx}. \quad (22)$$

A probabilidade de penetração da barreira $[G(x)]$, por vezes mencionada como permeabilidade de barreira é definida por:

$$G(x) = |\psi(x)|^2 \cong e^{-\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} \int \sqrt{W-V(x)} dx}. \quad (23)$$

Mediante a um potencial parabólico do tipo,

$$V(x) = E_0 \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right). \quad (24)$$

Bell obteve uma função de permeabilidade analítica, onde l refere-se a metade da largura de barreira e E_0 a altura da mesma, que produz como resposta à Equação 23,

$$G_1(x) = e^{-\frac{2\pi^2 l \sqrt{2m(E_0-W)}}{h\sqrt{E}}} = e^{-\zeta \left(1 - \frac{W}{E_0}\right)}, \quad (25)$$

sendo o parâmetro ζ definido por,

$$\zeta = \frac{2\pi^2 l \sqrt{2mE_0}}{h}. \quad (26)$$

Para obter a correção de tunelamento ($Q_{t-Bell1}$), Bell adicionou a permeabilidade pela probabilidade de as partículas “saltarem” a barreira de potencial classicamente, integrando de zero até a altura de barreira. Acima deste último, tem-se $G(x) = 1$.

$$Q_{t-Bell1} = \frac{\beta \left[\int_0^{E_0} G(x) e^{-\beta W} dW + \int_{E_0}^{\infty} (1) e^{-\beta W} dW \right]}{\beta \int_0^{\infty} e^{-\beta W} dW} = \frac{e^{\beta E_0}}{\zeta - \beta E_0} (\zeta e^{-\beta E_0} - \beta E_0 e^{-\zeta}) \quad (27)$$

Essa construção teórica se mostrou uma boa aproximação para um potencial parabólico, entretanto, esbarrava em problemas sob dadas condições ($W \cong E_0$).

Além de, $G(x)=1$ para $W > E_0$, o que negligenciava o fenômeno de reflexão de partículas.

Em 1958, Bell melhora seu modelo anterior propondo uma função contínua para permeabilidade, descrevendo uma função mais completa (redução de dados empíricos) que estivesse de acordo com as condições de contorno para o potencial parabólico (BELL, 1958a).

Ressaltando,

- i. $G_2(x) \rightarrow G_1(x)$ para $W \ll E_0$;
- ii. $G_2(E_0)=1/2$ para $W = E_0$, previsão obtida pelo modelo de Eckart.

A função proposta por Bell é dada por,

$$G_2(x) = \frac{1}{1 + e^{\left[\zeta \left(1 - \frac{W}{E_0} \right) \right]}} \quad (28)$$

A Equação 28 satisfaz todas as condições descritas anteriormente. A partir desse modelo de permeabilidade, foi possível calcular a correção de tunelamento:

$$Q_{t-Bell2} = \int_{-\infty}^1 \frac{E_0 \beta e^{E_0 \beta \gamma}}{1 + e^{\zeta \gamma}} d\gamma \quad (29)$$

Integrar a Equação 29 torna-se viável ao considerar $z = e^{E_0 \beta \gamma}$, levando a:

$$Q_{t-Bell2} = \int_0^{e^{E_0 \beta}} \frac{dz}{1 + x \sqrt[e^{E_0 \beta}]{z}} = \int_0^{\infty} \frac{dz}{1 + x \sqrt[e^{E_0 \beta}]{z}} - \int_0^0 \frac{dz}{1 + x \sqrt[e^{E_0 \beta}]{z}} \quad (30)$$

A primeira integral possui solução fechada. A segunda pode ser expressa como série de potência, a qual negligenciaremos aqui termos maiores que ordem zero.

$$Q_{t-Bell2} = \frac{\left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta} \right)}{\sin \left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta} \right)} - \frac{E_0 \beta e^{(E_0 \beta - \zeta)}}{\zeta - E_0 \beta} \quad (31)$$

2.5 Regimes de Tunelamento

O perfil do gráfico de Arrhenius está diretamente relacionado com o regime de tunelamento em reações químicas. As subdivisões desses regimes podem ser obtidas considerando o parâmetro de temperatura de cruzamento, do inglês, *crossover temperature*. Este, têm sua definição dada:

$$T_c = \frac{h\nu^\ddagger}{2\pi k_B} \quad (32)$$

onde ν^\ddagger é tido como a frequência necessária para atravessar a barreira potencial.

Sendo esta relação que delimita os graus dos regimes de tunelamento, têm-se: clássico ($T > 4T_c$), negligenciável ($4T_c < T < 2T_c$) moderado ($2T_c < T < 2T_c$) e profundo ($T < T_c$).

A imposição desses intervalos se mostra imprescindível na quantificação da constante cinética, tendo como a ação do tunelamento se mostra presente nas reações químicas.

Para regimes moderados e profundos, dos quais exige um grau de correção maior, o emprego de tratamentos mais completos, vide Eckart (TRUONG; TRUHLAR, 1990) e Bell, respectivamente, se faz necessário.

CAPÍTULO III

3.1 Mecânica Quântica

A química quântica teórica visa determinar propriedades de sistemas atômicos e moleculares baseados na solução da Equação de Schrödinger (ES) (SCHRÖDINGER, 1926) que, na sua versão mais simples, independente do tempo e não relativística, é descrita como

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (33)$$

onde E representa a energia total do sistema e \hat{H} o operador Hamiltoniano para N elétrons (em unidades atômicas) dado por

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (34)$$

Para facilitar a notação, pode-se expressar este hamiltoniano por

$$\hat{H} = \hat{T}_A + \hat{H}_{eA} \quad (35)$$

onde

$$\hat{T}_A = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (36)$$

representa o operador de energia cinética nuclear e

$$\hat{H}_{eA} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (37)$$

representa o operador de energia eletrônica total. O primeiro termo representa o operador da energia cinética eletrônica; o segundo termo é o operador da energia de interação elétron-núcleo; o terceiro termo representa o operador da energia de interação elétron-elétron e o quarto termo é o operador da energia de interação núcleo-núcleo.

A função $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ representa a função de onda ou estado quântico que contém toda informação do sistema em estudo, a qual é função das coordenadas eletrônicas \vec{r} e das coordenadas nucleares \vec{R} (BORGES, 2011a).

O termo de interação elétron-núcleo,

$$\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (38)$$

Não permite escrever o operador hamiltoniano como uma soma de operadores, visto que um é dependente das coordenadas eletrônicas e outro das coordenadas nucleares (CAMARGO, 2018).

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_i + \hat{H}_A \quad (39)$$

Desda forma, não é permitido escrever a função de onda como um produto de duas funções: uma que dependa apenas das coordenadas nucleares e outra que só dependa das coordenadas eletrônicas, isto é,

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) \neq \varphi(\vec{r}) \chi(\vec{R}) \quad (40)$$

Sendo assim, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida usando o método das separações de variáveis. Logo, é necessário fazer uma série de aproximações nas soluções da equação de Schrödinger para sistemas de muitas partículas (PASTORE; SMARGIASSI; BUDA, 1991). A primeira e mais importante destas aproximações é o desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos, promovida por Max Born e Robert Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)

Em 1951, Born e Huang sugeriram um *ansatz* para desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares (SUNDER, 2016). O que foi proposto seria de que a função de onda dependente do tempo poderia ser escrita como uma combinação linear de funções,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}(t)) = \sum_k^{\infty} \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}(t)) \chi_k(\vec{R}(t)) \quad (41)$$

onde $\varphi(\vec{r}, \vec{R}(t))$ representam as funções de onda eletrônicas que dependem das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares e

$\chi(\vec{R}(t))$ representa as funções de onda nucleares que dependem das coordenadas nucleares e do tempo.

Como os núcleos muito são mais pesados que os elétrons, eles se movem mais lentamente. Assim, para uma boa aproximação, pode-se considerar os elétrons em uma molécula movendo-se no campo dos núcleos fixos. Dentro dessa aproximação, o termo de energia cinética dos núcleos pode ser negligenciado, e o termo de repulsão entre os núcleos considerado como uma constante. Qualquer constante adicionada a um operador, apenas adiciona os autovalores do operador e não tem efeito sobre as autofunções do operador (SZABO; OSTLUND, 1996). Assim, o hamiltoniano eletrônico pode ser descrito em unidades atômicas por:

$$\hat{H}_{elet} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - R_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (42)$$

Têm-se como solução da Equação de Schrödinger envolvendo o hamiltoniano eletrônico,

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - R_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i(\vec{R}) \psi_i(\vec{r}) \quad (43)$$

Para a solução da Equação 44, outras aproximações e métodos de estrutura eletrônica bastante difundidos são: Hartree-Fock (HF) (SZABO; OSTLUND, 1996), o Método de Perturbação (MP) (MOLLER; PLESSET, 1934), método de Interação de Configurações (CI) (WERNER; KNOWLES, 1988), *Coupled Cluster* (CC) (STANTON; BARTLETT, 1993) e além da Teoria do Funcional da Densidade, do inglês *Density Functional Theory* (DFT), que foi utilizada neste trabalho (HOHENBERG; KOHN, 1964a) (HOHENBERG; KOHN, 1964a; KOHN; SHAM, 1965a).

3.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade está alicerçada nos teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), onde é possível obter propriedades eletrônicas, principalmente a energia do estado fundamental, a partir da função de densidade

eletrônica $\rho(\vec{r})$, sem a necessidade da função de onda do sistema. (HOHENBERG; KOHN, 1964b; KOHN; SHAM, 1965b).

Diante disso, o custo computacional é contido em função da redução de coordenadas de integração, ou seja, a equação da função de onda de N partículas dependentes de $3N$ coordenadas independentes, é reduzida a um problema de três dimensões (PARR; YANG, 1989).

Hohenberg e Kohn provaram que, a $\rho(\vec{r})$ poderia ser considerada uma variável relevante baseada nos postulados definidos como:

- a) *Para um sistema isolado composto por um número arbitrário de elétrons (η) sujeitos a um potencial externo (v), este potencial é determinado univocamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental, ou seja, v é um funcional único de η do estado fundamental.*
- b) *A energia total exata do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons sujeito a um potencial (v) é um funcional da densidade de carga (η_0) associada a este potencial*

Embora o teorema apresentado seja uma simplificação satisfatória para o tratamento de sistemas químicos polieletrônicos, permitindo extrair grandezas importantes em função de $\rho(\vec{r})$, o mesmo não nos diz como resolver a equação de Schrödinger na prática. Neste contexto, surgem as equações de Kohn-Sham (KS).

Esses, reescreveram as equações de HK chegando a energia do estado fundamental dada pela Equação 45, considerando um sistema de referência não-interagente, que fornecia um potencial externo fictício, v_{NI} . Nesse sistema adotado, pode-se definir uma energia cinética, $T_{NI}[\rho]$ e uma função de densidade eletrônica, ρ_{NI} (CARVALHO-SILVA, 2009).

Kohn e Sham (Esquema 1) supuseram que este sistema não-interagente produziria um potencial externo, que em uma dada conformação específica, produziria uma densidade eletrônica fictícia que seria exatamente igual à densidade eletrônica do sistema real. Logo, utilizando os teoremas de Hohenberg e Kohn pode-se calcular as demais propriedades do sistema.

Esquema 1. Representação das ideias de Kohn e Sham.

$$v_{NI}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}_{NI} \rightarrow \Psi_{NI} \rightarrow \rho_{NI}(\vec{r}) \stackrel{KS}{\equiv} \rho_{real}(\vec{r}) \xrightarrow{HK} \left(\begin{array}{c} n \\ v_{real}(\vec{r}) \end{array} \right) \rightarrow \hat{H}_{real} \rightarrow \Psi_{real}$$

Essa ideia permitiu que reescrevessem a energia do estado fundamental dependendo da energia cinética não-interagente e do potencial repulsivo clássico elétron-elétron, $U_{NI}[\rho]$. Estes termos são subtraídos da energia cinética e do potencial elétron-elétron real, respectivamente, levando aos desvios da energia e do potencial elétron-elétron. Esses desvios, somados a energia cinética e o potencial elétron-elétron real, são tomados como a parte não clássica e é denominado como o termo de troca e correlação, $E_{XC}[\rho]$ (CARVALHO SILVA, 2009).

$$E_{KS}[\rho] = V_{NI}[\rho] + U_{NI}[\rho] + T_{NI}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (44)$$

Este último termo citado, não é conhecido. O mesmo carrega grande parte da informação energética não-clássica, e sua aproximação por métodos empíricos se torna fundamental para cálculos bem acurados, visto que tais levam em consideração os efeitos de muitos corpos (PARR; YANG, 1989).

Porém, para estudar o comportamento de um sistema de partículas dependentes do tempo, é necessário o uso de cálculos mais encorpados, vide as dinâmicas moleculares que será pautada no tópico a seguir.

3.4 Dinâmicas Moleculares

A dinâmica molecular trata adequadamente problemas que os cálculos de energia total estáticos são insuficientes, como o estudo de cinética das reações, mudanças conformacionais, efeitos de solvatação bem como o cálculo de uma variedade de propriedades termodinâmicas do sistema (AGUIAR; CAMARGO; OLIVEIRA, 2009).

Uma vez conhecido o potencial de interação entre as partículas de um dado sistema, além de suas equações que regem o movimento de cada uma dessas, então, é possível estudar a evolução temporal das configurações dos seus

constituintes, podendo de tal forma, obter propriedades macroscópicas através de um conjunto de posições (BORGES, 2011b).

As primeiras simulações envolvendo dinâmica molecular foram introduzidas utilizando modelos de esferas rígidas, com choques elásticos para representar interações atômicas. Por ser baseado nos princípios da mecânica clássica, tal metodologia foi nomeada como dinâmica molecular clássica (DMC) (STILLINGER; RAHMAN, 1974a).

Um ponto importante na DMC se fomenta na determinação da energia potencial. Uma vez conhecido o potencial que as partículas estão imersas, pode-se determinar a força atuante em cada partícula usando a segunda lei de Newton como a derivada da energia potencial (V) pela mudança das coordenadas dos átomos,

$$F = M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I V(R_I) = -\frac{dV}{dR_I} \quad (45)$$

No formalismo hamiltoniano de um sistema de N partículas movimentando em um potencial V , as forças podem ser encontradas a partir do hamiltoniano clássico (H), definido como a soma das energias potencial e cinética:

$$H(R, p) = \sum_{I=1}^n \frac{P_I^2}{2M_I} + V(R), \quad (46)$$

onde R e p são a posição e o momento ($p = m \partial R / \partial t$), respectivamente.

Este método, entretanto, não era capaz de descrever os comportamentos eletrônicos do sistema. Assim, esforços no sentido de elaborar novas técnicas capazes de realizar simulações que levem em consideração tais inconvenientes foram promovidos (STILLINGER; RAHMAN, 1974b).

3.5 Dinâmica Molecular *Ab Initio*

Os resultados desses esforços podem ser demonstrados em uma ordem crescente de ideias e contribuições, dando origem a dinâmica molecular *ab initio* (DMAI), que faz uma conexão entre a DMC juntamente a métodos destinados a descrever os comportamentos eletrônicos. A essência desta metodologia está baseada no tratamento atribuído às partículas, onde agora, os núcleos são tratados

como partículas clássicas (ideia advinda pela ABO) e os elétrons como partículas quânticas (contribuição extraída pelo método de estrutura eletrônica).

Dentre alguns modelos de DMAI, pode-se citar a dinâmica molecular de Ehrenfest (DME) (EHRENFEST, 1927), dinâmica molecular de Born Oppenheimer (DMBO) (BORN; OPPENHEIMER, 1927) e a dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP) (CAR; PARRINELLO, 1985).

Em 1985, Roberto Car e Michele Parrinello apresentaram uma nova forma de realizar dinâmica quântica, reunindo vantagens das dinâmicas de Ehrenfest e Born-Oppenheimer (YANG, 2015).

A DMCP trata da variável clássica (R_I) para os núcleos e a variável quântica (ψ_i) para os elétrons de forma unificada, de modo a não minimizar explicitamente o funcional de energia a cada passo de integração. Assim, cria-se uma dinâmica newtoniana clássica fictícia dado por uma lagrangiana estendida que oscila ao redor do mínimo de energia.

Para o acoplamento citado anteriormente, cria-se uma lagrangiana estendida (LCP) adequada, com a parte nuclear e eletrônica, com as devidas restrições quânticas adequadas. A forma lagrangeana e hamiltoniana são análogas, entretanto, a primeira é mais intuitiva.

$$L_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS} [\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{i,j=1}^m A_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (47)$$

O primeiro termo é a energia cinética eletrônica, onde μ é um parâmetro de massa fictícia para os graus de liberdade eletrônicos. Ela tem um papel importante na adiabaticidade do sistema, controlando para que não haja troca de energia entre os subsistemas iônicos e eletrônicos; o termo $\langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle$, é a integral do produto escalar para a função de onda eletrônica; M_I e R_I são a massa nuclear e sua coordenada do núcleo I , respectivamente; E_{KS} é o funcional de energia Kohn-Sham; A_{ij} é o multiplicador de Lagrange e δ_{ij} é o vínculo que garante a ortonormalidade dos orbitais (CAR; PARRINELLO, 1985).

Como resultado, as equações de movimento obtidas para o deslocamento dos íons e função de onda eletrônica, são derivadas da Lagrangiana a partir das equações associativas de Euler-Lagrange,

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\delta E_{KS} [\{\psi_i\}, \{R_I\}]}{\delta R_I} = F_I \quad (48)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i = - \frac{\delta E_{KS} [\{\psi_i\}, \{R_I\}]}{\partial \psi_i^*(t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (49)$$

Nota-se que tais equações, são na verdade, as equações de Newton para a aceleração do sistema em termos das forças, sujeito a condições restritas que asseguram a ortonormalidade dos elétrons durante a trajetória dos mesmos (AGUIAR; CAMARGO; OLIVEIRA, 2009).

As dinâmicas envolvendo as trajetórias de Born-Oppenheimer e lagrangiana estendida assumem que uma simples superfície de potencial rege a dinâmica. Tais aproximações adiabáticas são amplamente utilizadas para análises de reações na superfície do estado fundamental (LI et al., 2005).

Apesar de ser um método auto consistente, sua maior limitação se pronuncia em função da não contabilização de efeitos quânticos relevantes para os núcleos (tunelamento e energia do ponto zero), uma vez que as mesmas são construídas sobre princípios da mecânica clássica.

3.6 Dinâmica molecular por Integrais de Trajetória

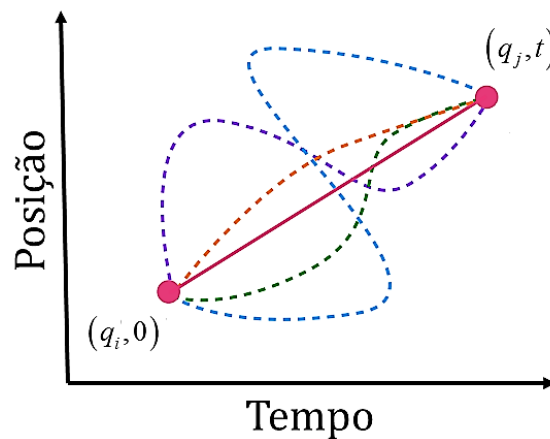
De forma idealista, este método aplica correlações quânticas para os graus de liberdades nucleares, aos quais são inseridos em simulações de dinâmicas moleculares por meio das integrais de trajetória de Feymann (MARX; PARRINELLO, 1996).

Matematicamente, no caso clássico, as partículas se movimentam apenas em uma dimensão espacial, ou seja, existe apenas uma trajetória a qual interliga pontos no espaço-tempo através das equações de movimento. Sob outra

perspectiva, na mecânica quântica, outras trajetórias são permitidas, onde o deslocamento de uma coordenada inicial à final é quantificado probabilisticamente, vinculado às restrições do princípio da incerteza de Heisenberg (ROEPSTORFF, 2012). Tal repaginação, produz uma amplitude quântica do sistema, sendo estas calculadas por meio de uma integral de funcional, denominada Integral de Caminho ou Integral de Trajetória proposta por Richard Feynman (FEYNMAN, 1953; MARX; PARRINELLO, 1996; TUCKERMAN, 2002).

De forma pictórica, as trajetórias realizadas pelas partículas segundo a formulação quântica de Feynman podem ser apresentadas na Figura 5,

Figura 5. Divergência encenada entre os possíveis caminhos para um processo clássico e quântico. Adaptado em (TUCKERMAN, 2002).



onde a linha sólida (rosa) representa o caminho clássico permitido, e as linhas tracejadas (demais) fazem alusão aos trajetos quânticos.

A base para a formulação da integral de trajetória foi proposta por Norbert Wiener, promovendo a mesma no sentido de solucionar problemas referente ao movimento Browniano e difusão (CHAICHIAN; DEMICHEV, 2001).

Em 1933, Dirac estava imerso na elaboração da mecânica quântica por analogias com a mecânica clássica, estendendo a formulação anteriormente mencionada por intermédio de uma Lagrangiana. Posteriormente, com base nas observações pontuadas até a presente data, Feynman estabelece uma amplitude de probabilidade associada a trajetórias no espaço-tempo no lugar da amplitude de

probabilidade associada a posição da partícula em um particular instante de tempo (FEYNMAN, 1953; PARRINELLO; RAHMAN, 1984; MARKLAND, 2016; VIANA; DAVID, 2018).

Matematicamente, a integral de trajetória é dada por,

$$Z = \int e^{\frac{iS[x]}{\hbar}} Dx \quad (50)$$

onde

$$S[x] = \int_0^T L[x(t)] dt \quad (51)$$

representa o acoplamento do comportamento clássico cuja trajetória se inicia no instante $t=0$ e finaliza em $t=T$, sendo o tempo um parâmetro imaginário; Dx é a notação para a integração de todos os caminhos. Observando o limite do comportamento clássico, $S[x] \gg \hbar$, o maior deslocamento gera a integral de maior caminho, uma vez que se comparado aos demais, os mesmos apresentam uma rápida oscilação, além das contribuições da amplitude quântica não serem consideradas. (MARX; HUTTER, 2000; TUCKERMAN; MARTYNA, 2000).

Dentro do formalismo de Integrais de Trajetória, ao considerar uma função de partição canônica quântica para uma dada entidade molecular submetida a um sistema unidimensional, têm-se:

$$Q = Tr(e^{-\beta H}) = \int dx \langle x | e^{-\beta H} | x \rangle \quad (52)$$

onde $Tr(e^{-\beta H})$ é descrito em bases coordenadas. Tomando o hamiltoniano de energia total como a soma dos operados de energia cinética e potencial, os quais não são comutativos, se faz necessário a aplicação do teorema de Trotter (TROTTER; SZEMERÉDI, 1983).

O formalismo deste último,

$$\exp(iLT) = \exp[(iL_1 + iL_2)t] = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\exp\left(\frac{iL_2 t}{2P}\right) \exp\left(\frac{iL_1 t}{P}\right) \exp\left(\frac{iL_2 t}{2P}\right) \right]^P \quad (53)$$

nos permite reescrever $\exp(-\beta H)$ na forma $\left[\exp\left(\frac{\beta U}{2P}\right) \exp\left(\frac{\beta T}{P}\right) \exp\left(\frac{\beta U}{2P}\right) \right]^P$, sob condição de $P \rightarrow \infty$.

À essa releitura, acopla-se a função de partição e um operador identidade definido por, $I = \int dx |x\rangle\langle x|$, no qual é inserido entre cada termo exponencial, gerando como resposta:

$$Q = \lim_{P \rightarrow \infty} \int dx_1 \dots dx_P \prod_{s=1}^P \langle x^{(s)} | e^{-\beta U/2P} e^{-\beta T/P} e^{-\beta U/2P} | x^{(s+1)} \rangle_{x^{(P+1)}=x^{(1)}} \quad (54)$$

Tomando que,

$$\langle x^{(s)} | e^{-\beta U/2P} e^{-\beta T/P} e^{-\beta U/2P} | x^{(s+1)} \rangle = \left(-\frac{mP}{2\pi\beta\hbar} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\beta}{2P} \left(U(x)^s + U(x)^{s+1} \right) \right] \exp \left[-\frac{mP}{2\beta\hbar^2} \left(x^{(s)} - x^{(s+1)} \right)^2 \right] \quad (55)$$

para um sistema de P partículas, submetidas a um potencial $\Phi(x^{(1)}, \dots, x^{(P)})$, pode-se obter a função de partição final em função de P , definido como o limite do sistema nuclear.

$$Q_P = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{P/2} \int dx^{(1)} \dots dx^{(P)} e^{\beta\Phi(x^{(1)}, \dots, x^{(P)})} \quad (56)$$

Essas partículas são chamadas de “beads”, sendo o potencial de interação dado por:

$$\Phi(x^{(1)}, \dots, x^{(P)}) = \sum_{s=1}^P \left[\frac{1}{2} m\omega_p^2 \left(x^{(s)} - x^{(s-1)} \right)^2 + \frac{1}{P} U(x^{(s)}) \right] \quad (57)$$

onde $\omega_p = \sqrt{P/\beta\hbar}$, e que a função de partição pode ser escrita em função de P integrais gaussianas desacopladas.

$$Q_P = N \int d^P p d^P x e^{-\beta H} \quad (58)$$

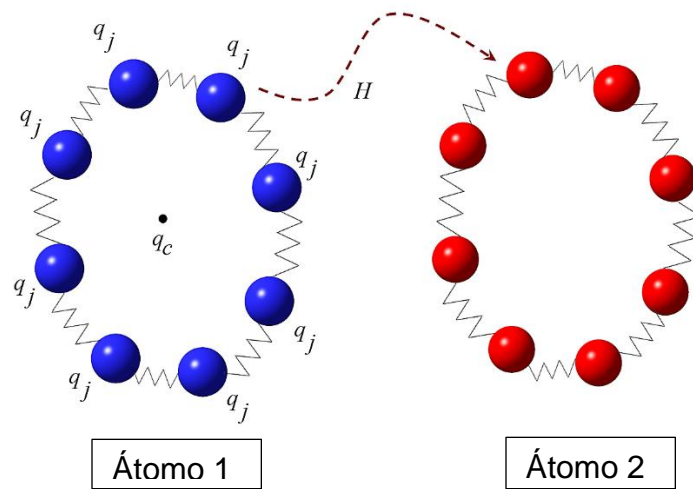
Nessa expressão, a constante N garante a igualdade entre as Equações 56 e 58. Tal condição foi comprovada por Chander e Wolynes (CHANDLER; WOLYNES, 1981), que afirmaram que para o limite nuclear, a integral de trajetória é uma função isomórfica, garantindo assim, a “partição” dos núcleos em vários *beads*. Para um sistema clássico de P partículas, as interações são observadas mediante um hamiltoniano efetivo descrito na Equação 61, onde \tilde{m} representa uma massa fictícia.

$$H = \sum_{s=1}^P \frac{(p^{(s)})^2}{2\tilde{m}} + \Phi(x^{(1)}, \dots, x^{(P)}) \quad (59)$$

Essa equação é tida como fictícia devido a inserção do termo fictício de energia cinética. Este, é utilizado no intuito de viabilizar a otimização das integrais de trajetória por dinâmica molecular.

A conexão entre os *beads* é realizada através de um potencial harmônico, gerando um “anel de polímeros” (do inglês “*ring polymers*”). Assim, todas as “subpartículas” nucleares da vizinhança, estão sujeitas a ações do potencial (H). Conseqüentemente, assumindo um comportamento clássico, se torna viável a obtenção de um caráter probabilístico, sendo a integralização da posição destes nomeados centroides.

Figura 6. Representação das interações “interatômicas” e “intermoleculares” entre beads.



A posição do *centroid* pode ser calculada por,

$$q_c = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P q_j \quad (60)$$

sendo que a disposição de cada *bead* no anel pode ser obtida por,

$$q_j = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{P \tilde{m}}} \quad (61)$$

Diante disso, o átomo, antes tratado como uma entidade localizada, aumenta seu caráter ondulatório, passando a ser um ente deslocalizado, potencialmente susceptível a efeitos quânticos relevantes, vide tunelamento e energia do ponto zero (TUCKERMAN; MARTYNA, 2000).

Omitindo o árduo desenvolvimento matemático, partindo da função de partição Q_P , pode-se obter a lagrangiana estendida para os *beads* na forma,

$$L_{Beads} = \sum_{s=1}^P \left[\sum_{I=1}^N \left(\frac{1}{2M_I} P_I^{(s)} - \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (R_I^{(s)} - R_I^{(s+1)})^2 \right) - \frac{1}{P} E_0 \left((R_I)^{(s)} \right) \right] \quad (62)$$

Ao termo que está incluso a massa fictícia, M_I' , a dependência do tempo para as posições, momento e conseqüentemente na evolução do espaço-tempo, não apresenta nenhum significado físico, fazendo deste em um termo fictício. Essa análise está inserida no contexto onde, o tempo, é meramente manuseado para parametrizar a evolução da dinâmica em termos de configuração, como já antes mencionado (MARX; HUTTER, 2000).

Quando se fez necessário, a evolução do *centroid* se dá em função do acoplamento na DMCP, juntamente com formalismos destinados a obtenção da energia total (DFT), promovendo a lagrangiana estendida de *Path Integral Molecular Dynamics*:

$$L_{PIMD} = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i^{(s)} | \dot{\phi}_i^{(s)} \rangle - E \left[\{ \phi_i \}^{(s)}, \{ R_I \}^{(s)} \right] + \sum_{ij} \Lambda_{ij}^{(s)} \langle \phi_i^{(s)} | \phi_j^{(s)} \rangle - \delta_{ij} \right\} \\ + \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I' \left(\dot{R}_I^{(s)} \right)^2 - \sum_I \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 \left(R_I^{(s)} - R_I^{(s+1)} \right)^2 \right\} \quad (63)$$

onde, s é um período do tempo imaginário da dinâmica, $\phi_i^{(s)}$ é a densidade eletrônica obtida pelos orbitais preenchidos de Kohn-Sham, P é o numero de *beads*, $\langle \phi_i^{(s)} | \phi_j^{(s)} \rangle - \delta_{ij}$ é a constante de ortonormalidade e o restante dos termos são derivados da lagrangiana estendida de Car-Parrinello (HALL; BERNE, 1984; TUCKERMAN et al., 1993; MARX; HUTTER, 2000).

A avaliação desta lagrangiana, fornece o mecanismo molecular que leva o sistema dos reagentes aos produtos.

CAPÍTULO IV

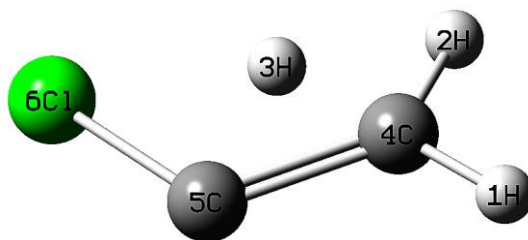
4.1 Procedimento Computacional

Todas as etapas deste trabalho foram realizadas mediante à utilização do cluster computacional da Universidade Estadual de Goiás.

4.1.1 Dinâmicas Moleculares

Para uma maior clareza na visualização dos átomos e seus índices, dada nomenclatura foi empregada (Figura 7), facilitando assim o discernimento do processo reacional.

Figura 7. Nomenclatura da molécula de metilclorocarbeno manipulada para construção da Figura 10.



As simulações de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello foram realizadas usando o pacote computacional CPMD 3.17.1 (ANDREONI; CURIONI, 2000). O sistema foi modelado em duas ambientações: (i) uma por uma célula cúbica de 15 Å repetida periodicamente, onde 25 moléculas de metilclorocarbeno (CH_3CCl) foram submetidas a um tempo de 2,5 ps, e outra (ii) por uma célula de 10 Å contendo uma única molécula de CH_3CCl sob influência de um tempo total de 60 ps. A estrutura eletrônica foi tratada dentro de uma aproximação de gradiente generalizada para a teoria do funcional da densidade (do inglês, *DFT*), através do funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhofn (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). A pseudopotencial de Martins-Troullier foi empregada para representar as

interações de eletrônicas de núcleo-valência. Um conjunto de base de ondas planas foi usada para expandir a função de onda eletrônica com uma energia de cutoff de 75 Ry. As equações de movimento foram integradas usando o esquema de *velocity Verlet* com um passo integração de 5 u.a (0,121 fs). As simulações foram conduzidas em um ensemble canônico *NVT* em temperaturas de 200 e 300 K controladas usando um termostato de Nose-Hoover (MARTYNA; KLEIN; TUCKERMAN, 1992). A reação foi conduzida na ausência de solventes.

Em PIMD, a construção do ambiente reacional dita por uma célula cúbica de 10 Å com condições periódicas de contorno. Neste, o núcleo é tratado mediante a função de Trotter (TROTTER; SZEMERÉDI, 1983), dimensionando-o para 8 *beads* (evolução dinâmica) e empregando o funcional PBE (PERDEW et al., 1996) de DFT utilizando pseudopotenciais de Vanderbilt e um *cutoff* de 25 Ry. A simulação foi realizada com 5000 passos a uma temperatura 200K e 300K.

Dada as configurações do sistema, a superfície de energia livre de Helmholtz (F), pode ser obtida mediante os dados da trajetória no intervalo de configuração amostrado através do formalismo (DURLAK; LATAJKA, 2014),

$$F = -k_B T \ln [P(r_2 - r_1)] \quad (64)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura de simulação e $P(r_2 - r_1)$ é uma distribuição em função das coordenadas espaciais, sendo a diferença da quebra da ligação, r_1 , dado pela ligação $4C-3H$, e a formação da ligação, r_2 , dado pela ligação $5C-3H$. $r_2 - r_1 > 0$ representa a condição dada ao reagente e, $r_2 - r_1 < 0$, evidencia a formação do produto.

4.1.2 Cálculos Estacionários de Estrutura Eletrônica

Posteriormente a validação da reação mediante CPMD e PIMD, cálculos estáticos de estrutura eletrônica foram realizados, ao fim de se obter propriedades de todas espécies atuantes (reagentes, complexos de van der Waals, estados de transição e produtos), possibilitando a caracterização do mecanismo reacional. Foi feito uma varredura por meio do software *Gaussian09* (G. W. TRUCKS, 2009) com

funcionais Møller-Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934), Interação de Configuração (WERNER; KNOWLES, 1988), *Coupled Cluster* (STANTON; BARTLETT, 1993) e Teoria do Funcional da Densidade (MØLLER; PLESSET, 1934; HOHENBERG; KOHN, 1964a; KOHN; SHAM, 1965a) combinado com as funções de base 6-31G*, 6-311++G(d,p), CC-PVDZ, CC-PVTZ, AUG-CC-PVDZ, AUG-CC-PVTZ. Após a varredura foi observado qual dos métodos possuía uma melhor acurácia com os resultados experimentais da constante cinética apresentados por Goodman (DIX; HERMAN; GOODMAN, 1993; DIX; GOODMAN, 1994).

4.1.3 Obtenção de parâmetros cinéticos

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos foi utilizado o código *Transitivity* (SANCHES-NETO; MACHADO, H.G.; CARVALHO-SILVA, 2018) que é um *software* desenvolvido pelos Mes. Flávio Olímpio e Hugo Gontijo, membros do QTEA, com o auxílio do Dr. Valter H. Carvalho Silva. O *software* já conta com a implementação de correção para tunelamentos moderados e profundos propostos por Bell e Carvalho-Silva (BELL, R. P., 1935, 1958; CARVALHO-SILVA et al., 2017).

CAPÍTULO V

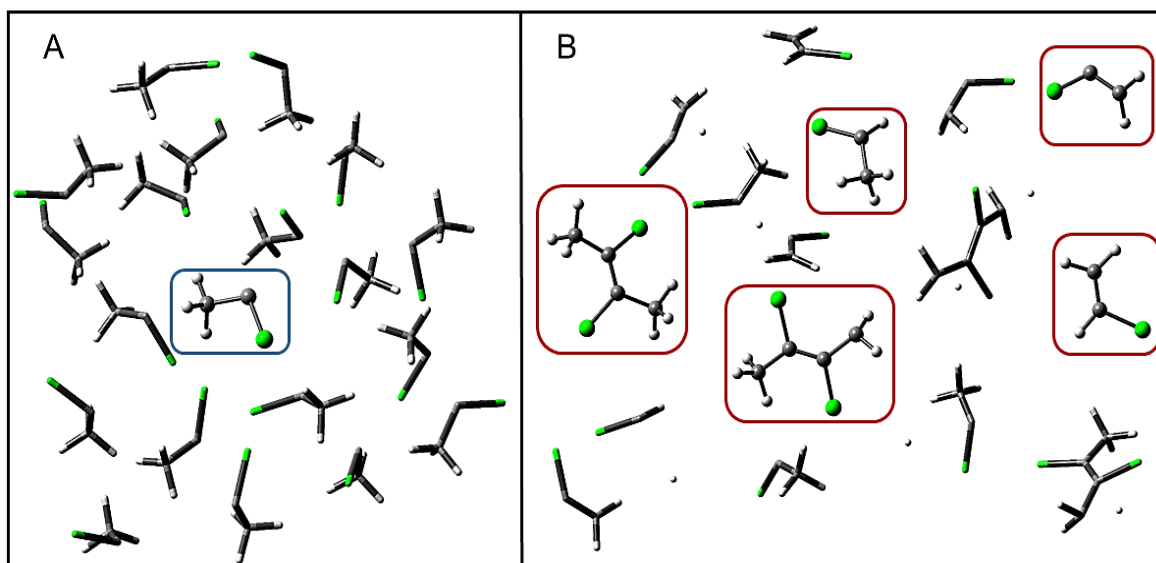
5.1 Resultados e Discussões

Nesta seção, será apresentado os resultados das simulações das dinâmicas moleculares, dos parâmetros geométricos e energéticos obtidos por cálculos estáticos, bem como a quantificação da constante cinética para a etapa de formação do cloreto de vinila.

5.2 Simulação das dinâmicas moleculares

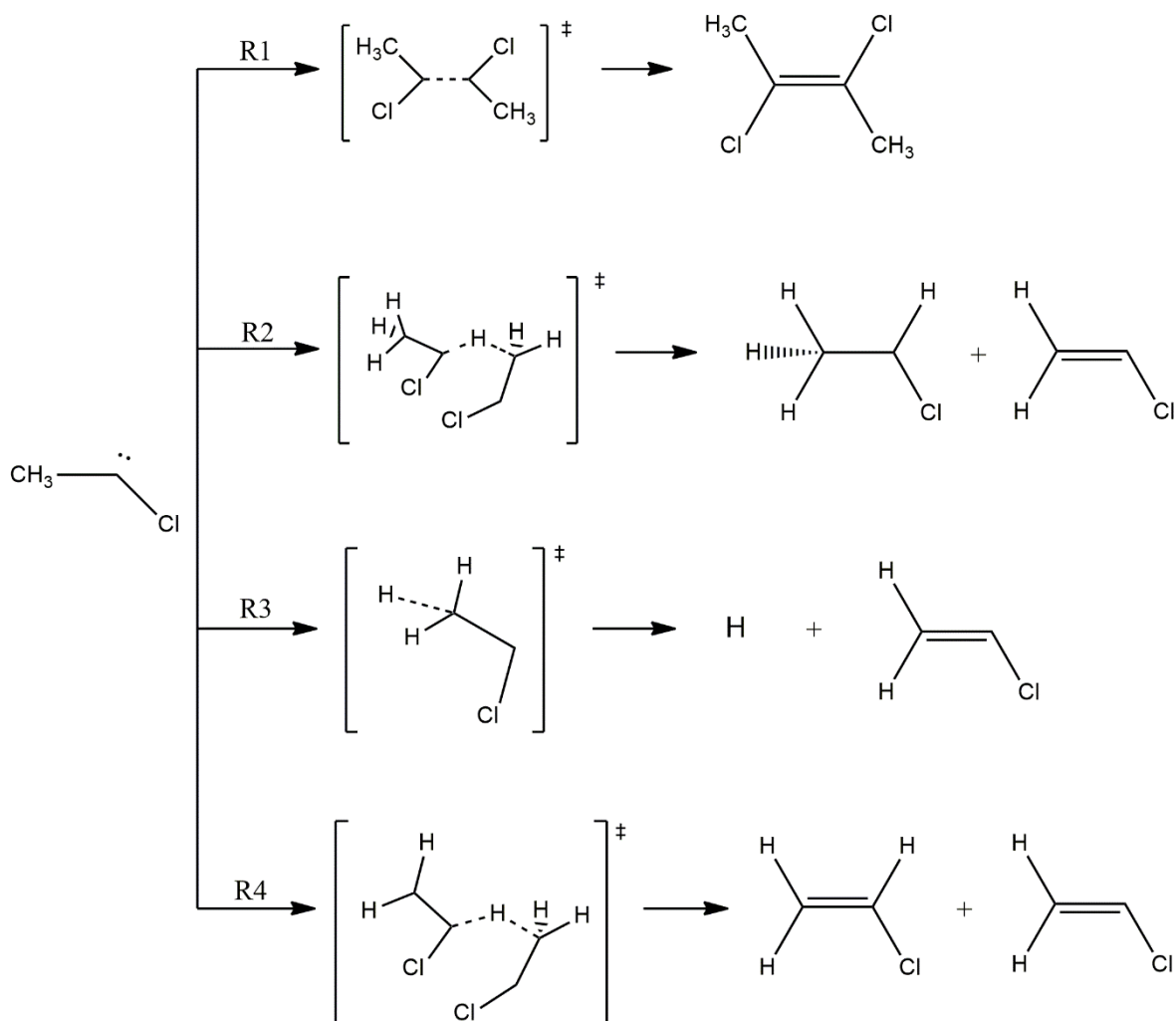
O progresso reacional pode ser acompanhado mediante ao uso do software *Visual Molecular Dynamics* (VMD), onde uma sequência de *snapshots* foi realizada com intuito de representar à condição inicial (25 moléculas de MetilCloroCarbeno), bem como as espécies formadas após a finalização da simulação

Figura 8. Representação do sistema reacional no estágio inicial (A) e final (B), realçando os produtos formados com a dinâmica molecular CP.



Com base na simulação apresentada na Figura 8, pode-se identificar quatro caminhos reacionais, os quais são detalhados no Esquema 2.

Esquema 2. Representação das rotas reativas observadas a partir das simulações de CPMD.

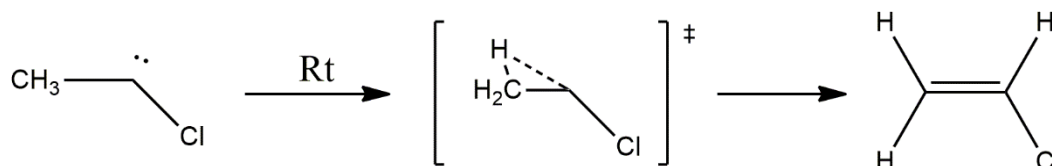


Aqui, vale a ressalva que os processos representados pelas rotas R1 e R3, não apresentaram alturas de barreiras positivas, impossibilitando a identificação dos seus respectivos estados de transição. Com isso, dadas rotas foram negligenciadas das nossas análises cinéticas. Os parâmetros energéticos de R2 e R4 serão discutidos posteriormente.

Um estudo publicado por Sara e colaboradores (MORAIS; MUNDIM; FERREIRA, 2015), avaliando como a química estrutural apresenta potenciais de repaginar a cinética química para processos a baixas temperaturas, mediante a formação de dímeros em carbenos foi considerado. Entretanto, os mecanismos

observados em CPMD, neste caso, refuta dada concepção, uma vez que não se observou mudanças de conformação do átomo de H por detrimento de tal condição.

Esses resultados mostram que, devido alta instabilidade do metilclorocarbeno, há uma manifestação clara de reações de competições para dado sistema, embora a reação de migração intramolecular do hidrogênio abordada na literatura, em primeira instância, não pôde ser identificada.



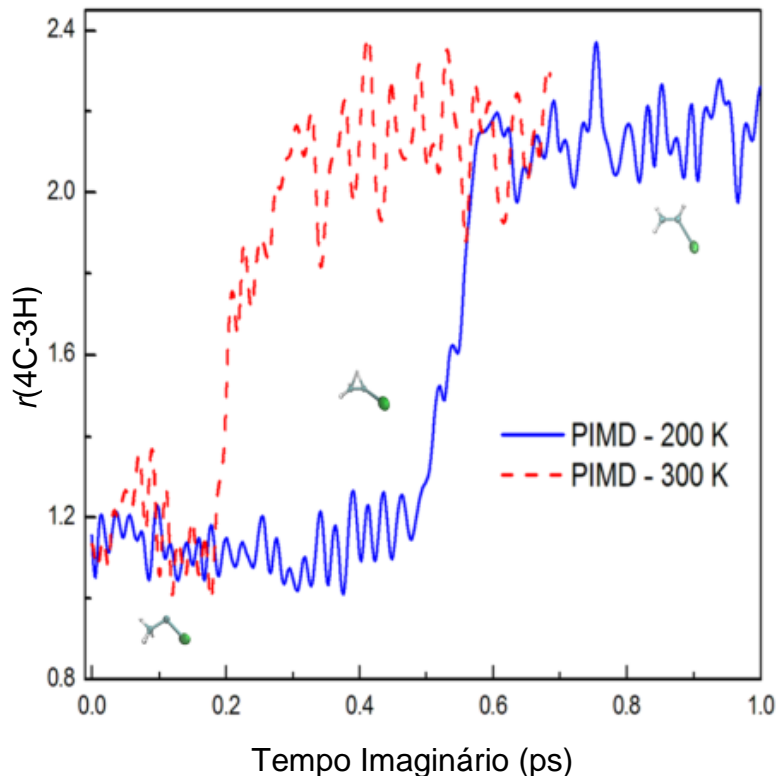
A esse evento, foi creditado ao tempo de cálculo ao qual o sistema reacional foi submetido. Sendo assim, a construção de uma nova ambientação foi necessária, onde o número de moléculas de metilclorocarbeno se restringiu em uma unidade, e o tempo se estendeu em um fator de vinte e quatro vezes.

Como esperado, o resultado voltou-se a repetir, não observando qualquer transformação estrutural que levasse a formação de produto através da migração intramolecular do hidrogênio.

Para contornar essa adversidade, foi utilizado o tratamento de Integrais de Trajetória, apresentado na PIMD. Assim, com a deslocalização da entidade atômica, foi possível observar a transferência do hidrogênio previamente submetido a metila, formando o eteno CH_2CHCl e assegurando a influência direta dos efeitos quânticos, neste caso o tunelamento, possibilitando de tal forma a caracterização do mecanismo de reação.

Neste sentido, a representação das interações de dissociação e a consequente formação do produto, pode ser retratada mediante o levantamento do gráfico de tempo imaginário em função da coordenada de reação 4C-3H nas respectivas temperaturas submetidas apresentado na figura abaixo.

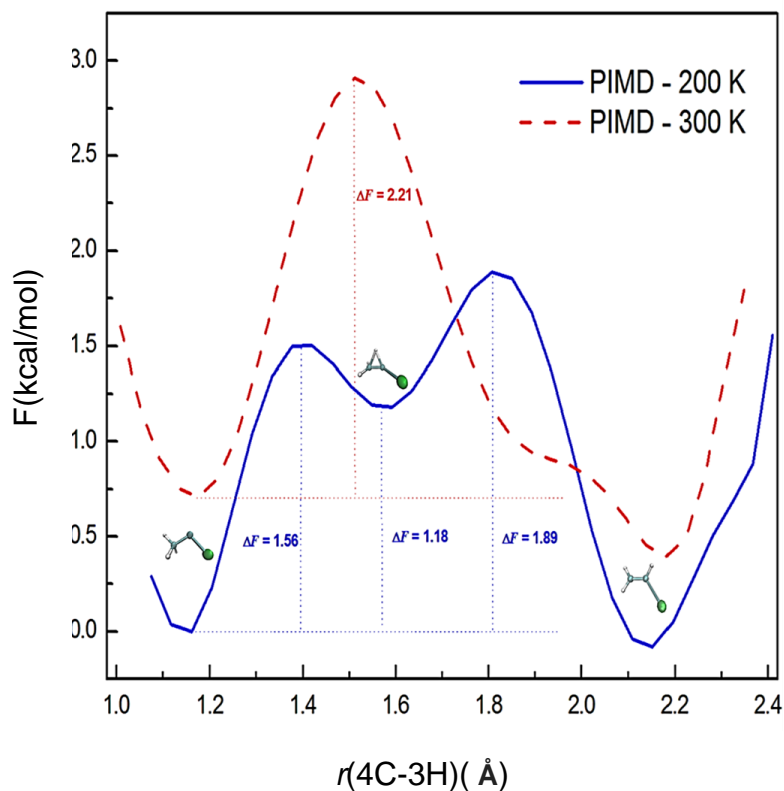
Figura 9. Progresso reacional da etapa de formação do cloreto de vinila (CH_2CHCl) em função da temperatura.



Na Figura 9, a linha tracejada está vinculada ao sistema submetido a uma temperatura de 300 K, e a linha sólida a 200 K. Pode-se observar que, embora o processo de quebra da ligação 4C-3H ocorra gradativamente em ambas as temperaturas, há uma diferença no perfil levantado entre elas, onde o sistema submetido a uma menor temperatura, não sofre tanta flutuação quando se comparada com o processo vinculado a uma temperatura ambiente. Tal evento pode ser entendido em termos da robustez do método PIMD uma vez que o tempo apresentado da dinâmica é imaginário. Nos dois casos pode-se observar a formação do cloreto de vinila.

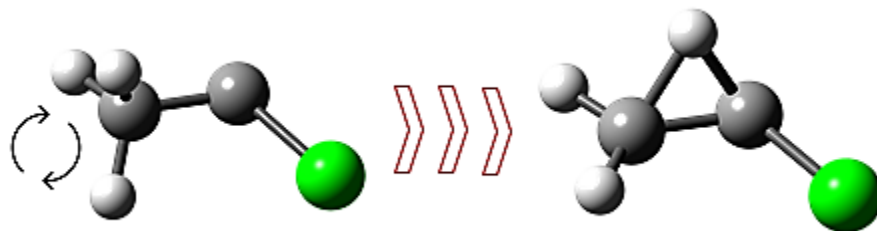
Em seguida, foi feito o levantamento do perfil energético da superfície de energia livre para os sistemas simulados utilizando a Eq. 64 (Figura 10), com o objetivo de compreender a influência da temperatura neste parâmetro.

Figura 10. Curvas de energia livre para o rearranjo do átomo de H para a temperatura de 200 K (linha sólida) e 300 K (linha tracejada).



À temperatura ambiente (300 K), a variação de energia livre ($\Delta F^* = 2,21$ kcal/mol) é maior, projetando de tal forma uma curva característica, com seu complexo ativado de fácil identificação. Em contraste, a temperaturas de 200 K, a variação de energia livre para o rearranjo do átomo de hidrogênio é dada por $\Delta F^* = 1,56$ kcal/mol, sendo que seu perfil energético aponta para a formação de uma espécie intermediária. Este último comportamento está diretamente relacionado ao movimento de rotação exercido pela metila em torno do seu próprio eixo, no sentido de obter uma coordenada espacial favorável ao deslocamento do átomo de hidrogênio como mostra a Figura 11.

Figura 11. Representação do movimento de rotação exercido pela metila em torno do próprio eixo durante o processo reativo.

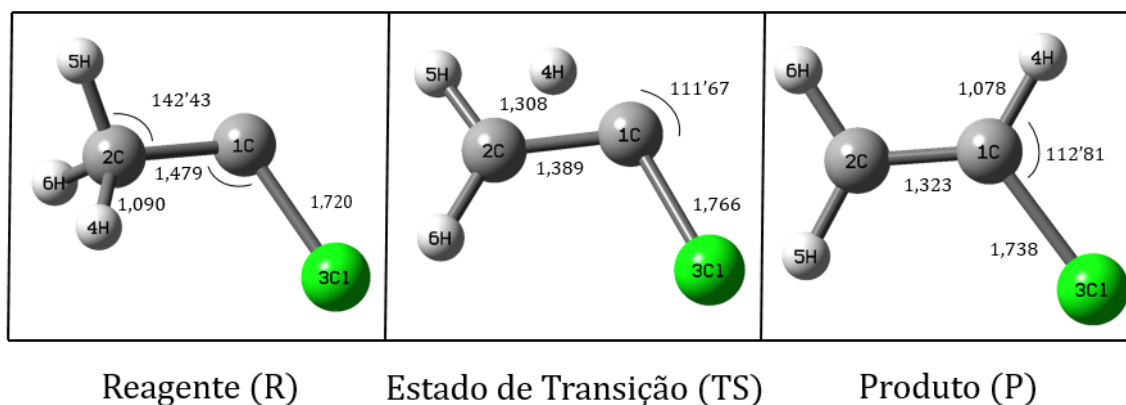


Embora o discernimento do mecanismo de reação possa ser transcrito mediante PIMD, este método não nos permite fazer análises temporais, uma vez que o tempo é imaginário. Assim, a cinética do processo não é obtida de forma trivial, não permitindo inferências quantitativas do comportamento Não-Arrhenius. Para superar dada adversidade, cálculos de estrutura eletrônica foram executados.

5.3 Parâmetros Geométricos e Energéticos

As geometrias dos pontos estacionários para o caminho de transferência interna do hidrogênio na molécula de metilclorocarbeno e formação do cloreto de vinila para o nível de cálculo B2PLYP/CC-PVTZ são descritas na Figura 12.

Figura 12. Geometrias otimizadas dos pontos estacionários do caminho do rearranjo 1,2-H metilclorocarbeno. Ângulos e diédricos são representados em graus e as distâncias de ligação em angstroms.



Os demais resultados para os outros níveis de cálculo são apresentados na Tabela 1.

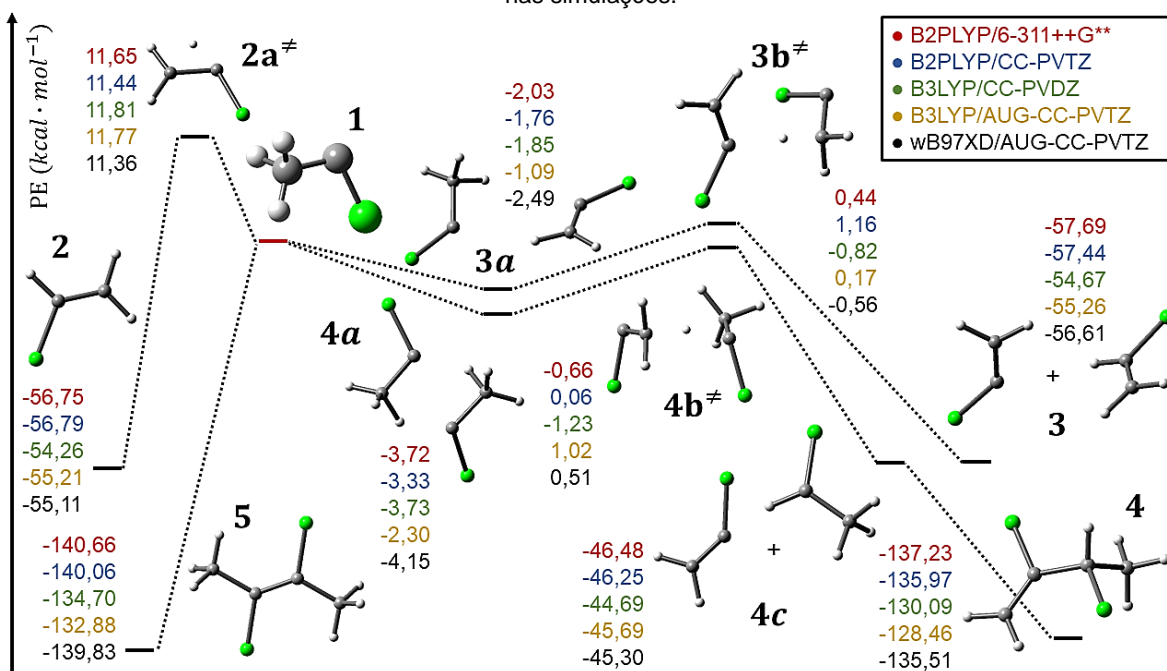
Tabela 1. Parâmetros geométricos da etapa de formação do cloreto de vinila. Ângulos e diédricos são dados em graus e as distâncias de ligação em angstroms.

espécie	parâmetro	B2PLYP 6-311++G*	B3LYP cc-pvdz	B3LYP aug-cc-pvtz	wB97xD aug-cc-pvtz	exp
R	$r(4H-2C)$	1,093	1,105	1,093	1,091	-
	$r(2C-1C)$	1,482	1,485	1,475	1,475	-
	$r(1C-3Cl)$	1,725	1,748	1,726	1,715	-
	$\angle(4H-2C-1C-3Cl)$	145,04	138,28	139,64	143,29	-
TS	$r(4H-2C)$	1,312	1,325	1,313	1,320	-
	$r(2C-1C)$	1,393	1,398	1,385	1,381	-
	$r(1C-3Cl)$	1,770	1,788	1,773	1,761	-
	$\angle(4H-1C-3Cl)$	112,09	111,79	111,88	111,76	-
P	$r(4H-1C)$	1,080	1,091	1,079	1,079	1,090
	$r(2C-1C)$	1,327	1,329	1,319	1,316	1,332
	$r(1C-3Cl)$	1,742	1,752	1,745	1,737	1,726
	$\angle(4H-1C-3Cl)$	112,69	112,48	112,38	112,68	113,90

A análise do estado de transição, indica o gradativo deslocamento do átomo 4H em direção a 1C. No estado de transição, a posição do hidrogênio é quase simétrica à posição dos carbonos, $r(4H-2C)=1,308$ e $r(4H-1C)=1,301$ para B2PLYP/CC-PVTZ. No produto formado, as geometrias apontaram um desvio negligenciável quando se comparado com dados experimentais contidos no banco de dados NIST, do inglês, *National Institute of Standards and Technology*.

Em termos energéticos, uma superfície potencial para os pontos estacionários foi montada para representar tanto a transferência interna citada anteriormente, como para as rotas descritas em R2 e R4. Como já mencionado, as rotas representadas por R1 e R3, não apresentaram estados de transição, sendo por dado motivo, suas representações omitidas.

Figura 13. Pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial dos canais reacionais identificados nas simulações.



As espécies representadas por **3a**, **4a** e **4c** são os complexos de Van der Walls, onde os índices **a** e **c** representam os estados de entrada e de saída, respectivamente; aqueles delimitados pelo símbolo sobrescrito \neq indicam os estados de transição; os mecanismos reacionais representados nos índices de $1 \rightarrow 3$ e $1 \rightarrow 4$, fazem alusão as rotas R4 e R2, respectivamente; a espécie ilustrada em **5** é o produto gerado em R1.

A etapa de formação do CH_2CHCl , representado em $1 \rightarrow 2$, apresentou uma variação de energia que manteve-se em torno de 11,6 kcal/mol.

Essa variação, quando se comparada com a variação obtida pela dinâmica molecular por integrais de trajetória para o mesmo processo, se excede em aproximadamente 10 kcal/mol. Essa diferença pode ser entendida em termos da contribuição de efeitos quânticos, no caso, o tunelamento para o controle reacional. Assim, o mesmo é responsável pela viabilização do produto majoritário (cloreto de vinila) a baixas temperaturas.

Uma vez que o efeito túnel não se manifestasse, em uma situação hipoteticamente clássica, a reação não se direcionava para a formação do cloreto

de vinila como produto majoritário, em função das outras rotas reacionais apresentarem barreiras menores (cineticamente favoráveis).

Adicionalmente, valores das frequências e energias do rearranjo unimolecular do átomo de hidrogênio na etapa de formação do cloreto de vinila, obtidas por meio do código *Transitivity*, são apresentadas abaixo.

Tabela 2. Parâmetros energéticos para o rearranjo do átomo de H na formação do cloreto de vinila. Valores dados em *ps* e kcal/mol.

Método	parâmetro				
	E_0	$Freq_Img$	ΔE	ΔH	ΔG
B2PLYP 6-311++G*	11.65	1234.76	-56.75	-55.47	-54.63
B2PLYP cc-pvtz	11.44	1216.85	-56.79	-55.45	-54.53
B3LYP cc-pvdz	11.81	1230.08	-54.26	-52.80	-51.72
B3LYP aug-cc-pvtz	11.77	1210.11	-55.21	-53.79	-52.75
wB97xD aug-cc-pvtz	11.36	1181.94	-55.11	-53.64	-51.94

Assim, uma vez que os parâmetros geométricos e energéticos são conhecidos, fazendo uso da Teoria do Estado de Transição Convencional (TETC), a predição da constante cinética se torna viável.

5.4 Constante Cinética Absoluta

Previamente, a quantificação da constante cinética para descrever o comportamento não-Arrhenius sob análise, se daria pela composição somatória das constantes cinéticas dos canais R2 e R4, além da constante oriunda do tunelamento do átomo de hidrogênio com correções de Bell. Entretanto, a construção do diagrama de Arrhenius para o caminho observado pela dinâmica molecular por integrais de trajetória, apresentou uma pronunciada curvatura côncava, principalmente sob influência dos níveis de cálculos B2PLYP (6-311++G**//CC-

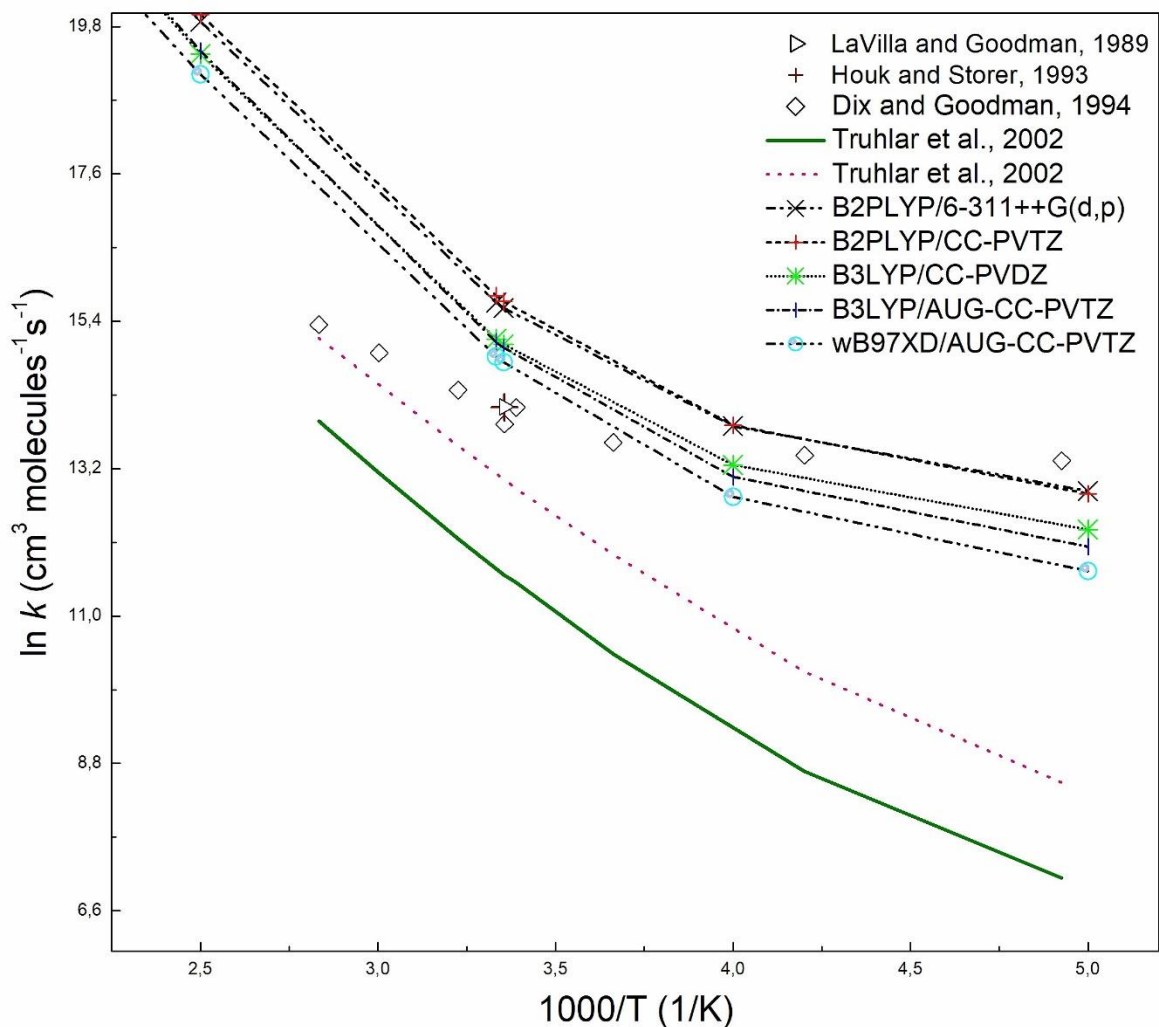
PVTZ), B3LYP (CC-PVDZ//AUG-CC-PVTZ) e wB97XD (AUG-CC-PVDZ), aproximando de forma satisfatória aos dados experimentais apresentados por Goodman.

Para as formulações pós-Hartree-Fock, *Configuration interaction* (CI) e *Coupled cluster* (CC), os dados só se aproximam dos resultados previamente sugeridos sob influência da função de base 6-31G*. Ao realizar cálculos com funções de bases mais robustas, a quantificação da constante cinética se perde.

Esse resultado pode ser entendido em função das limitações da Teoria do Estado de Transição, uma vez que a mesma segue uma orientação de mínima energia, onde as distribuições de equilíbrio são de Boltzmann. Assim, quando se realiza uma dinâmica “*on the fly*”, se sobrepõe tal estado, de modo a não resolver o problema de equilíbrio. Consequentemente, força o sistema a ir em um determinado caminho, leva a possibilidade de errar o estado de transição. Ao se andar pela superfície de energia potencial, a qual é limitada pelo princípio variacional (cotada por baixo), quando se eleva o nível de cálculo, mais próximo estará do estado de mínima energia, que pode ou não representar o real estado de transição.

Sendo assim, para a reprodução da constante cinética experimental só necessitou da etapa de migração intramolecular do átomo de hidrogênio, que por sua vez, é observado através de tunelamento químico.

Figura 14. Diagrama de Arrhenius para a transferência interna do átomo de hidrogênio por TETC com correções de Bell.



Na Figura 14, os símbolos \triangleright e +, representam dados experimentais e teóricos, respectivamente, apresentados nos trabalhos de LaVilla e Houk (LAVILLA; GOODMAN, 1989b; HOUK, 1990b). Além destes, o diagrama é composto pelos resultados teóricos por Truhlar (ALBU et al., 2002), sendo estes oriundos da teoria do estado de transição variacional canônica com incremento do método SCT, do inglês, *small-curvature tunneling*, para avaliar efeitos quânticos. A linha sólida representa o método CVT/SCT//mPW1PW91/6-31+G(d,p) e a linha pontilhada CVT/SCT//GB/mPW1PW91/6-31+G(d,p). As linhas tracejadas fazem alusão ao modelo de permeabilidade de Bell (Equação 31), a qual foi utilizado em nosso trabalho; os demais pontos estão vinculados aos dados experimentais de Goodman

(DIX; HERMAN; GOODMAN, 1993; DIX; GOODMAN, 1994), o qual se fez como literatura base em função do intervalo de temperatura.

Nota-se que em temperaturas mais elevadas, os resultados preditos por Truhlar (linha pontilhada) estão em melhor acordo com os dados experimentais quando comparados com o modelo de Bell. Por outro lado, com o decaimento térmico, suas metodologias não são capazes de repetir o bom desempenho apresentado pelo nosso procedimento.

Expressando numericamente a informação disposta acima, toma-se como referência as temperaturas extremas (200 e 300 K) dos dados empíricos de Goodman, além de optar pelo nível B2PLYP/CC-PVTZ como exemplo para nossos resultados. Assim, a razão entre os dados calculados em relação aos dados empíricos ($\frac{\text{teórico}}{\text{experimental}}$) mostra que: a baixas temperaturas, os métodos adotados por Truhlar (mPW1PW91/6-31+G(d,p) e GB/mPW1PW91/6-31+G(d,p)) apresentaram valores de 0,001 e 0,008, respectivamente. Já o nosso se retratou em 0,608. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, seus resultados se encontram em 0,104 e 0,438. Em nossos cálculos, sob mesma condição, observamos um valor de 6,789.

Com a queda da temperatura, há conseqüentemente uma redução na energia cinética do sistema, sendo assim, a manifestação do efeito túnel se torna mais incisiva. Nossos resultados reproduziram dados mais fidedignos em função da formulação de Bell empregada, a qual também contabiliza tunelamentos profundos (independente da temperatura em um dado ponto), o qual se mostrou o responsável pela pronunciada curvatura característica de um sistema *sub-Arrhenius*.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na execução do presente trabalho, houve avanços no problema de fronteira referente a cinética da etapa de formação do cloreto de vinila. Como existia um leque de projeções que poderiam auxiliar a descrição deste evento, este trabalho emergiu com pontuais discussões listadas a seguir:

- Das inúmeras hipóteses levantadas por Goodman e afins, efeitos quânticos se mostraram pertinentes à análise pautada, onde a correção de Bell (destinada a tunelamentos profundos) foi capaz de resgatar de modo expressivo o comportamento observado.
- O conjunto de simulações realizadas através de CPMD, foi capaz de identificar quatro caminhos reacionais distintos, embora, apenas a metade destes foi levado em consideração para as análises propostas.
- A hipótese de formação de dímeros não pode ser sustentada, uma vez que as interações dessa natureza não foram observadas.
- Exclusivamente em PIMD foi possível observar a reação de migração intramolecular do hidrogênio na molécula de metilclorocarbeno, levando a formação de um alceno como produto. O método também foi responsável pela redução energética da altura de barreira.
- Para a reação de interesse, cálculos estáticos de estrutura eletrônica projetaram uma variação de energia consideravelmente maior quando se comparado com PIMD. Para as demais rotas, observou-se alturas negligenciáveis. À respeito dos parâmetros geométricos, os níveis de cálculos adotados conseguiram reproduzir com eficiência aos dados experimentais.

- Quando se comparado com dados teóricos previamente calculados, nossa metodologia foi capaz de deslocar os resultados em um fator de aproximadamente 100 vezes, colocando a quantificação da constante cinética na mesma ordem de grandeza empírica a baixas temperaturas.
- Embora o tunelamento nos forneça uma boa aproximação da cinética reacional, uma análise da influência de efeitos solventes será realizada em projeção a redução dos desvios aparentes.
- Apesar do software *Transitivity* nos projetar uma paisagem qualitativa, visto que o mesmo se adequa melhor para tunelamentos leves e moderados, ainda se faz necessário a criação de uma função ajuste, cujo potencial parabólico consiga se adequar as condições específicas (tunelamento profundo).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A. .; CAMARGO, A. J.; OLIVEIRA, S. S. Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. **Revista Processos Químicos**, v. 3, n. 5, p. 59–72, 2009.

ALBU, T. V; LYNCH, B. J.; TRUHLAR, D. G.; GOREN, A. C.; HROVAT, D. A.; BORDEN, W. T.; MOSS, R. A. Dynamics of 1,2-Hydrogen Migration in Carbenes and Ring Expansion in Cyclopropylcarbenes. **J. Phys. Chem. A**, v. 106, p. 5323–5338, 2002.

ALDER, R. W.; BLAKE, M. E.; CHAKER, L.; HARVEY, J. N.; PAOLINI, F.; SCHÜTZ, J. **When and how do diaminocarbenes dimerize? Angewandte Chemie - International Edition**, 2004.

ANDREONI, W.; CURIONI, A. New advances in chemistry and materials science with CPMD and parallel computing. **Parallel Computing**, v. 26, n. 7, p. 819–842, 2000.

AQUILANTI, V.; CAVALLI, S.; FAZIO, D. DE; VOLPI, A.; AGUILAR, A.; LUCAS, J. M. Benchmark rate constants by the hyperquantization algorithm. The F + H₂ reaction for various potential energy surfaces: features of the entrance channel and of the transition state, and low temperature reactivity. **Chemical Physics**, v. 308, n. 3, p. 237–253, 2005.

AQUILANTI, V.; MUNDIM, K. C.; CAVALLI, S.; FAZIO, D. DE; AGUILAR, A.; LUCAS, J. M. Exact activation energies and phenomenological description of quantum tunneling for model potential energy surfaces . The F + H₂ reaction at low temperature. **Chemical Physics**, v. 398, p. 186–191, 2012.

ARDUENGO III, A. J.; HARLOW, R.; KLINE, M. A stable crystalline carbene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 1, p. 361–363, 1991.

ARRHENIUS, S. Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 1, n. 1, p. 631–648, 1887.

ARRHENIUS, S. **Zeitschrift für Physikalische chemie**. [s.l: s.n.].

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química 2**. [s.l: s.n.].

BELL, R. P. Quantum Mechanical Effects in Reactions Involving Hydrogen. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.**, v. CXLVIII.A, n. February, p. 241–250, 1935.

BELL, R. P. (RONALD P. The Tunnel Effect Correction For Parabolic Potential Barriers. **Transactions of the Faraday Society**, p. 1–4, 1958b.

BELL, R. P. (RONALD P. The tunnel effect in chemistry. **Chapman and Hall: New York**, 1980a.

BITTNER, E. R. **Lecture Notes on Quantum Chemistry**. [s.l: s.n.].

BORGES, A. W. F. **Estudo da estrutura eletrônica do RuCl₂ e RuCl₃ em solução aquosa utilizando dinâmica molecular de Car-Parrinello**. Anápolis: Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Goiás, 2011b.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

BRAUN, J.; SCHWESINGER, R.; WILLIAMS, P. G.; MORIMOTO, H.; WEMMER, D. E.; LIMBACH, H. Kinetic H/D/T Isotope and Solid State Effects on the Tautomerism of the Conjugate Porphyrin Monoanion. v. 7863, n. 96, p. 11101–11110, 1996.

CAMARGO, A. J. **MÉTODOS DE DINÂMICA MOLECULAR E ESTRUTURA ELETRÔNICA**. [s.l: s.n.].

CÂNDIDO, L. G.; MUNDIM, K. C. Líquidos iônicos : efeito da temperatura sobre a condutividade iônica Uma nova formulação da teoria de Arrhenius. p. 24, 2012.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 22, p. 2471–2474, 1985.

CARVALHO-SILVA, V. H.; AQUILANTI, V.; DE OLIVEIRA, H. C. B.; MUNDIM, K. C. Deformed transition-state theory: Deviation from Arrhenius behavior and application to bimolecular hydrogen transfer reaction rates in the tunneling regime. **Journal of Computational Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 178–188, 2017.

CARVALHO SILVA, V. **Estudo Teórico da Adsorção do Glicerol e dos Gases NO₂, NO, O₂ e H₂ com a Fitalocianina de Alumínio e de Magnésio com possíveis aplicações tecnológicas**, 2009.

CARVALHO SILVA, V. **Descrição Alternativa do Comportamento Não-Arrhenius da Constante Cinética em Sistemas Químicos** Valter Henrique Carvalho Silva **Descrição Alternativa do Comportamento Não-Arrhenius da Constante Cinética em Sistemas Químicos**, 2013.

CATTOËN, X.; MIQUEU, K.; GORNITZKA, H.; BOURISSOU, D.; BERTRAND, G. Evidence for radical fragmentations from persistent singlet carbenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 10, p. 3292–3293, 2005.

CHAICHIAN, M.; DEMICHEV, A. **PATH INTEGRALS IN PHYSICS: Stochastic Processes and Quantum Mechanics**. [s.l: s.n.].

CHANDLER, D.; WOLYNES, P. G. Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of polyatomic fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 74, n. 7, p. 4078–4095, 1981.

COUTINHO, N. .; AQUILANTI, V.; SANCHES-NETO, F.; VAZ, E.; CARVALHO-SILVA, V. H. First-Principles Molecular Dynamics and Computed Rate Constants for the Series of OH-HX Reactions (X= H or the Halogens): Non-Arrhenius Kinetics,

Stereodynamics and Quantum Tunnel. In: **International Conference on Computational Science and Its Applications**. [s.l: s.n.]. p. 605–623.

COUTINHO, N.; AQUILANTI, V.; CARVALHO-SILVA, V. H.; CAMARGO, A. J.; MUNDIM, K. C.; DE OLIVEIRA, H. C. B. Stereodirectional Origin of anti-Arrhenius Kinetics for a Tetraatomic Hydrogen Exchange Reaction: Born-Oppenheimer Molecular Dynamics for OH + HBr. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 27, p. 5408–5417, 2016.

DIX, E. J.; GOODMAN, J. L. THE CONTRIBUTION OF QUANTUM MECHANICAL TUNNELING TO THE 1,2-HYDROGEN REARRANGEMENT OF METHYLBROMOCARBENE. **Res. Chem. Intermed.**, v. 20, n. 2, p. 149–157, 1994.

DIX, E. J.; HERMAN, M. S.; GOODMAN, J. L. The 1,2-Hydrogen Rearrangement of Methylchlorocarbene: Contribution of Quantum Mechanical Tunneling. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 10424–10425, 1993.

DURLAK, P.; LATAJKA, Z. Car–Parrinello and path integral molecular dynamics study of the intramolecular hydrogen bonds in the crystals of benzoylacetone and dideuterobenzoylacetone. **Phys.Chem.Chem.Phys.**, v. 16, p. 23026--23037, 2014.

ECKART, C. The penetration of a potential barrier by electrons. **Physical Review**, v. 35, n. 11, p. 1303–1309, 1930.

EHRENFEST, P. Bemerkung ueber die angenaeherte Gueltigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. **Z. Physik**, v. 45, n. 7, p. 455–457, 1927.

EVANSECK, J. D.; HOUK, K. N. Theoretical Predictions of Activation Energies for 1,2-P-Hydrogen Shifts in Singlet Carbenes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 14, p. 5518–5523, 1990a.

EYRING, H. No Title. **J. Chem. Phys.**, v. 3, p. 107–115, 1935a.

EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107–115, 1935b.

FEYNMAN, R. . Atomic Theory of Liquid Helium Near Absolute Zero. **Physical Review**, v. 91, 1953.

FRÉMONT, P. DE; MARION, N.; NOLAN, S. P. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 862–892, 2009.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; FOX, D. J.; et al. **Gaussian 09 Revision D.01** Wallingford CT Gaussian Inc, , 2009.

GOMBERG, M. An instance of trivalent carbon: Triphenylmethyl. **Journal of the American Chemical Society**, v. 22, p. 757–771, 1900.

GRASSE, P. B.; BRAUER, B. E.; ZUPANCIC, J. J.; KAUFMANN, K. J.; SCHUSTER, G. B. Chemical and Physical Properties of Fluorenylidene: Equilibration of the Singlet and Triplet Carbenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 23, p. 6833–6845, 1983.

HALL, R. W.; BERNE, B. J. Nonergodicity in path integral molecular dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3641–3643, 1984.

HARRISON, J. F. Electronic structure of carbenes. I. Methylene, fluoromethylene, and difluoromethylene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 17, p. 4112–4119, 1971.

HASHTINGS, W. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. **Biometrika**, v. 57, n. 1, p. B864–B871, 1970.

HERMANN, M. Ueber die bei der technischen Gewinnung des Broms beobachtete flüchtige Bromverbindung. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 95, n. 2, p. 211–225, 1855.

HO, G. J.; KROGH-JESPERSEN, K.; MOSS, R. A.; SHEN, S.; SHERIDAN, R. S.; SUBRAMANIAN, R. Kinetics of a Carbene Rearrangement: The 1,2-Carbon Migration of Cyclopropylchlorocarbene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 17, p. 6875–6877, 1989.

HOFFMANN, R.; ZEISS, G. D.; VAN DINE, G. W. The Electronic Structure of Methylenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 6, p. 1485–1499, 1968.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Density functional theory. **Phys. Rev. B**, v. 136, p. 864–876, 1964a.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. The Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964b.

ISAACSON, A. D.; TRUHLAR, D. G.; RAI, S. N.; STECKLER, R.; HANCOCK, G.; GARRETT, B. C.; REDMON, M. POLYRATE: a general computer program for variational transition state theory and semiclassical tunneling calculations of chemical reaction rates. **Computer physics communications**, v. 47, n. 1, p. 91–102, 1987.

JACKSON, J. Pyridine ylide formation by capture of phenylchlorocarbene and tert-butylchlorocarbene. Reaction rates of an alkylchlorocarbene by laser flash photolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 16, p. 5595–5596, 1988.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965a.

KONKOLI, Z.; KRAKA, E.; CREMER, D. Unified Reaction Valley Approach Mechanism of the Reaction $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$. **The Journal of Physical**

Chemistry A, v. 101, n. 9, p. 1742–1757, 1997.

KRAKA, E.; CREMER, D. Mechanism and dynamics of organic reactions: 1,2-H shift in methyldichlorocarbene. **J. Phys. Org. Chem**, v. 15, n. 8, p. 431–447, 2002.

LAILER, K. J.; KING, M. C. The development of transition-state theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 15, p. 2657–2664, 1983.

LAVILLA, J. A.; GOODMAN, J. L. The energetics and kinetics of relaxed alkene triplet states as determined by pulsed time-resolved photoacoustic calorimetry. **Chemical Physics Letters**, v. 141, n. 1–2, p. 149–153, 1987.

LAVILLA, J. A.; GOODMAN, J. L. The 1,2-Hydrogen-Shift Rearrangement in Alkylchlorocarbene. **J. Am. Chem. Soc**, v. 111, p. 6877–6878, 1989a.

LEWIS, W. No Title. **J. Chem. Soc**, v. 113, p. 471–492, 1918.

LEY, D.; GERBIG, D.; SCHREINER, P. R. Tunnelling control of chemical reactions – the organic chemist's perspective. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 10, n. 19, p. 3781–3790, 2012.

LI, X.; TULLY, J. C.; SCHLEGEL, H. B.; FRISCH, M. J. Ab initio Ehrenfest dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 84106, 2005.

LIMBACH, H.; LOPEZ, J. M.; KOHEN, A. Arrhenius curves of hydrogen transfers: tunnel effects, isotope effects and effects of pre-equilibria. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 361, n. 1472, p. 1399–1415, 2006.

LIU, M. T. H.; BONNEAU, R. Methylchlorocarbene: Measurement of Rate Constants for 1,2-Hydrogen Migration and Addition to Alkenes. **J. Am. Chem. Soc**, v. 111, n. 17, p. 6873–6874, 1989.

LIU, M. T. H.; BONNEAU, R. Laser Flash Photolysis Studies on Intra- and Intermolecular Reactions of Some Halocarbenes. **J. Am. Chem. Soc**, v. 118, p. 8098–8101, 1996.

MARKLAND, T. E. **Introduction to Path Integrals - Part I (Slides)**, 2016.

MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992.

MARX, D.; HUTTER, J. **Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation**. [s.l.: s.n.]. v. 1

MARX, D.; PARRINELLO, M. Ab initio path integral molecular dynamics: Basic ideas. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 11, p. 4077, 1996.

MASGRAU, L.; BASRAN, J.; HOTH, P.; SUTCLIFFE, M.; SCRUTTON, N. Hydrogen tunneling in quinoproteins. **Archives of biochemistry and biophysics**,

v. 428, n. 1, p. 41–51, 2004.

MERRER, D. C.; MOSS, R. A.; LIU, M. T. H.; BANKS, J. T.; INGOLD, K. U. Benzylchlorocarbene : Origins of Arrhenius Curvature in the Kinetics of the 1,2-H Shift Rearrangement. **J. Org. Chem**, v. 63, n. 9, p. 3010–3016, 1998.

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical Review**, v. 46, n. 7, p. 618, 1934.

MORAIS, S. F. D. A.; MUNDIM, K. C.; FERREIRA, A. C. An alternative interpretation of the ultracold methylhydroxycarbene rearrangement mechanism: cooperative effects. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 7443–7448, 2015.

MOSS, R. A.; HO, G.-J.; LIU, W. Kinetics of alkylhalocarbene rearrangements: modulation by fluorine substituents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 3, p. 1992, 1992.

MOSS, R. A.; MAMANTOV, A. Methylchlorocarbene. **J. Am. Chem. Soc**, p. 6951–6956, 1969.

MOSS, R. A.; TIAN, J. Concurrent cyclopropanation by carbenes and carbanions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 25, p. 8960–8961, 2005.

NETO, FLÁVIO & G. MACHADO, HUGO & CARVALHO-SILVA, VALTER. (2018). Transitivity v1.0.1. 10.13140/RG.2.2.10806.14402.

NORTHROP, D. Effects of High Pressure on Isotope Effects and Hydrogen Tunneling. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 14, p. 3521–3524, 1999.

PARR, R. G.; YANG, W. **DENSITY FUNCTIONAL THEORY OF ATOMS AND MOLECULES**. New York: Editora OXFORD, 1989.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Study of an F center in molten KCl. v. 860, 1984.

PASTORE, G.; SMARGIASSI, E.; BUDA, F. Theory of ab initio molecular-dynamics calculations. **Physical Review A**, v. 44, n. 10, p. 6334–6347, 1991.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

ROEPSTORFF, G. **Path integral approach to quantum physics: an introduction**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2012.

ROTH, H. D. Chemically Induced Nuclear Spin Polarization in the Study of Carbene Reaction Mechanisms. **Accounts of Chemical Research**, v. 10, n. 3, p. 85–91, 1977.

RUDZKI, J.; GOODMAN, J. L. Simultaneous determination of photoreaction dynamics and energetics using pulsed, time-resolved photoacoustic calorimetry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 26, p. 7849–7854, 1985.

SCHREINER, P. R.; REISENAUER, H. P.; LEY, D.; GERBIG, D.; WU, C.-H.; ALLEN, W. D. Methylhydroxycarbene : Tunneling Control of a Chemical Reaction. **Science**, v. 332, n. 6035, p. 1300–1303, 2011.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926.

SCHUBERT, U. Structural consequences of bonding in transition metal carbene complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 55, n. 3, p. 261–286, 1984.

SHERIDAN, R. S.; ZUEV, P.; ALBU, T. V.; TRUHLAR, D. G.; HROVAT, D. A.; BORDEN, W. T. Carbon Tunneling from a Single. **Science**, v. 299, 2003.

STANTON, J. F.; BARTLETT, R. J. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 9, p. 7029–7039, 1993.

STILLINGER, F. H.; RAHMAN, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 60, n. 4, p. 1545–1574, 1974a.

STORER, J. W.; HOUK, K. N. Origin of anomalous kinetic parameters in carbene 1,2-shifts by direct dynamics. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, n. 22, p. 10426–10427, 1993.

SUNDER, M. **Born-Oppenheimer Approximation.**, 2016.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.** [s.l.] Dover Publications, 1996.

TRAUTZ, M. Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von $C_v - 3/2R$. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 96, n. 1, p. 1–28, 1916.

TROTTER, W.; SZEMERÉDI, E. A Combinatorial Distinction Between the Euclidean and Projective Planes. **European Journal of Combinatorics**, v. 4, n. 4, p. 385–394, 1983.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition-state theory. **Accounts of Chemical Research**, v. 13, n. 12, p. 440–448, 1980.

TUCKERMAN, M. E. **Path Integration via Molecular Dynamics - Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms.** [s.l.: s.n.].

TUCKERMAN, M. E.; BERNE, B. J.; MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L. Efficient molecular dynamics and hybrid Monte Carlo algorithms for path integrals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 4, p. 2796–2808, 1993.

TUCKERMAN, M. E.; MARTYNA, G. J. Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 2, p. 159–178, 2000.

VAN'T HOFF, J. H. Etudes de dynamique chimique. **Muller**, 1884.

VIANA, J.; DAVID, M. Feynman e as Integrais de Trajetória. **Revista Brasileira de Ensino da Física**, v. 40, n. 4, 2018.

WERNER, H. J.; KNOWLES, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 9, p. 5803–5814, 1988.

WIGNER, E. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium. **Physical Review**, v. 40, n. 5, p. 749–759, 1932.

YANG, P. Car-Parrinello Molecular Dynamics : Final Project. p. 1–20, 2015.