



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS



MESTRADO EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

**SOBRE A ORIGEM DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO NEGATIVA NA
TAXA DE REAÇÃO DO $OH + HBr$: ESTUDO DO COMPORTAMENTO
NÃO-ARRHENIUS USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-
OPPENHEIMER**

NAYARA DANTAS COUTINHO

Orientador: Ademir João Camargo

Co-orientador: Heibbe Cristhian B. de
Oliveira

Anápolis-GO

Janeiro 2014

NAYARA DANTAS COUTINHO

A ORIGEM DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO NEGATIVA NA TAXA DE REAÇÃO $OH + HBr$: ESTUDO DO COMPORTAMENTO NÃO-ARRHENIUS USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-OPPENHEIMER

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares na área de concentração Físico-Química.

Orientador: Dr. Ademir João Camargo

Co-orientador: Dr. Heibbe Cristhian. B. Oliveira

Anápolis-go

Janeiro 2014

Coutinho, Nayara Dantas.

Sobre a Origem da Energia de Ativação Negativa na Taxa de Reação do OH +HBr: Estudo do Comportamento Não-Arrhenius Usando Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer. – 2014.

66 folhas. 26 figuras.

Orientador: Prof. Dr. Ademir João Camargo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 201--.

1. Reação OH +HBr. 2. Energia de ativação Negativa. 3. Dinâmica Born-Oppenheimer. I. Sobre A Origem Da Energia de Ativação Negativa na Taxa de Reação do OH + HBr: Estudo Do Comportamento Não-Arrhenius Usando Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer.

A Deus e à minha família

AGRADECIMENTO

- Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela saúde e oportunidade que tive de executar este trabalho e porque eu sei que sem as bênçãos do Senhor e não poderia alcançar esse sonho.
- Ao meu orientador professor Ademir João Camargo pela orientação, paciência e atenção às minhas dúvidas e questionamentos e, principalmente, por compartilhar seu conhecimento.
- Ao professor Heibbe Cristhian B. de Oliveira pela disposição em ajudar, pelas sugestões e pelo apoio demonstrado durante o período do mestrado e principalmente pela amizade.
- Ao Professor Vincenzo Aquilanti pelas inúmeras discussões, sugestões, auxílios e referências que muito contribuíram para a realização deste trabalho.
- Agradeço também aos meus amigos do QTEA, em especial ao Arsênio Vasconcelos pelo companheirismo, carinho e pelos momentos de alegria e descontração.

Agradecimentos especiais

- Aos meus pais Orgacy José Coutinho e Márcia Freire Dantas Coutinho, duas pessoas que trabalharam intensamente para garantir uma boa educação para mim e para meus irmãos e principalmente pelo imenso amor e paciência que vocês tiveram comigo.
- Quero agradecer também aos meus irmãos Vinicius Dantas Coutinho e Victor Dantas Coutinho que sempre torceram por mim e me apoiaram em tudo.

- E por fim ao meu noivo Valter Henrique Carvalho Silva que compartilhou todos os momentos desta conquista, desde os felizes até os mais complicados. Muito obrigada pelo apoio, compreensão, carinho, paciência e pelas discussões e contribuições tão importantes para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estudos cinéticos de diferentes autores para a reação $OH + HBr$ 6
- Figura 2:** (a) Parâmetros geométricos otimizados (em Å e graus) dos reagentes, complexo (HBC), estados de transição (TS) e produtos com os níveis de cálculo MP2/6-311G(d), B3LYP/6-311+G(d,p), e MP4SDQ/6-311G(d,p). Os valores entre parênteses são experimentais. (b) Parâmetros geométricos (em Å e graus) do estado de transição (TS) utilizando cálculos de dispersão quânticos e cálculos de trajetórias quasi-clássicas (em parênteses). Figura adaptada da referência ²⁰..... 8
- Figura 3:** Resultados experimentais para o ângulo aceitável para a reação $OH + HBr$. Figura adaptada da referência ²⁵ 9
- Figura 4:** Figura esquemática dos dois complexos propostos por Tsai e colaboradores. O primeiro corresponde ao complexo formado pela abstração direta do hidrogênio, que possui uma geometria linear (primeiro caminho) e o segundo corresponde ao complexo formado pela migração do hidrogênio, segundo caminho, que tem forma T. Figura adaptada da referência ²⁶ 10
- Figura 5:** Representação pictórica para o caminho energético reacional que leva o reagente A até a formação do produto B..... 12
- Figura 6:** Gráfico apresentando o comportamento linear do modelo de Arrhenius. A inclinação da reta fornece a energia de ativação para a reação analisada. 13

Figura 7: Representação da dependência do $\ln(k)$ pelo recíproco da temperatura, mostrando um comportamento Super-Arrhenius (Côncavo) e Sub-Arrhenius (Convexo). Adaptado da referência ²⁹. 15

Figura 8: Superfície de energia potencial genérica para reação bimoleculares que se processam via formação de complexo intermediário..... 18

Figura 9: Representação das coordenadas de Jacobi comumente usada para sistemas de quatro átomos..... 34

Figura 10: Coordenadas definidas para o estudo da reação $\text{OH} + \text{HBr}$, em que $v = d_{\text{HBr}} - d_{\text{OH}}$ e $R = d_{\text{OBr}}$ 35

Figura 11: Variação das distâncias $\text{H}_1\text{-O}$ e $\text{H}_1\text{-Br}$ em função do tempo de dinâmica. a) Configuração 2 a baixas energias, b) configuração 2 a altas energias, c) configuração 4 a baixas energias, d) configuração 4 a altas energias, e) configuração 6 a baixas energias e e) configuração 6 a altas energias. 41

Figura 12: Relação entre as coordenadas R e v em função do tempo de dinâmica. a) Configuração 2 a baixas energias, b) configuração 2 a altas energias, c) configuração 4 a baixas energias, d) configuração 4 a altas energias, e) configuração 6 a baixas energias e e) configuração 6 a altas energias. 43

Figura 13: Trajetórias que levaram à formação de produtos a baixas energias. 45

Figura 14: Trajetórias que levaram à formação de produtos as altas energias. 46

Figura 15: Trajetórias que levaram à formação de produtos a altas energias, para $-1 \leq v \leq 1,2$ 47

Figura 16: Relação entre a coordenadas v e o ângulo $\text{H}_2\text{-O-H}_1$ em função do tempo de dinâmica. a) Configuração 2 a baixas energias, b) configuração 2 a altas

energias, c) configuração 4 a baixas energias, d) configuração 4 a altas energias, e) configuração 6 a baixas energias e e) configuração 6 a altas energias. 48

Figura 17: Trajetória para todas as dinâmicas que levaram a formação de produtos, em relação à coordenada v , em Angstrom, e a variação do ângulo H_2-O-H_1 , em graus, para baixas energias. 49

Figura 18: Trajetória para todas as dinâmicas que converteram a formação de produtos, em relação à coordenada v , em Angstrom, e o variação do ângulo H_2-O-H_1 , em graus, para altas energias. 50

Figura 19: Evolução do ângulo $Br-H_1-O$ em função da coordenada v . a) configuração 2 a baixas energias, b) configuração 2 a altas energias, c) configuração 4 a baixas energias, d) configuração 4 a altas energias, e) configuração 6 a baixas energias, e) configuração 6 a altas energias. 52

Figura 20: Evolução do ângulo $Br-H_1-O$ em função da coordenada v para todas as trajetórias que converteram a formação de produtos a baixa energia. 53

Figura 21: Evolução do ângulo $Br-H_1-O$ em função da coordenada v para todas as trajetórias que levaram a formação de produtos a altas energias. 54

Figura 22: Evolução do ângulo aceitável em função da coordenada v para todas as trajetórias que converteram a formação de produtos a baixas energias. 56

Figura 23: Evolução do ângulo aceitável em função da coordenada v para todas as trajetórias que converteram a formação de produtos a altas energias. 56

Figura 24: Perfil da energia livre para o sistema a baixas energias. 57

Figura 25: Perfil da energia livre para o sistema a altas energias. 58

Figura 26: Perfil da energia livre para a trajetória que partiu da configuração 2 em baixas energias.	59
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação de reações com energia de ativação negativa. Adaptada da referência ³⁸	17
Tabela 2: Dados Geométricos das 24 configurações iniciais	37
Tabela 3: Análise descritiva do ângulo H ₂ -O-H ₁ no estado de transição, para $\nu = 0,2$, para baixas energias e Altas Energias.	50
Tabela 4: Análise descritiva do ângulo Br-H ₁ -O no estado de transição, $\nu = 0,2$, para baixas e altas energias	55

LISTA DE ABREVIATURAS

DM – Dinâmica Molecular

DMAI – Dinâmica Molecular de *Ab-Initio*

DMBO – Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer

DMCP – Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

DFT – *Density Functional Theory*

LDA – *Local Density Approximation*

PBE – Funcional de troca e correlação de PBE: *Perdew, Burke e Ernzerhof*

QTEA – Química Teórica e Estrutural de Anápolis

TCQ – Trajetórias Quase-Clássicas

VTST- Variational Transition State Theory

TST- Transition State Theory

UV- Radiação Ultravioleta

VMD – *Visual Molecular Dynamics*

RESUMO

Nos últimos anos muito tem sido estudado sobre reações gasosas, por acreditar que estas sejam elementares. Estes estudos vêm mostrando que essas reações apresentam curvatura no gráfico de Arrhenius (energia de ativação negativa). O esclarecimento da origem desses problemas é de interesse das recentes discussões sobre os fundamentos da cinética química e suas aplicações. A reação entre radical *OH* e a molécula *HBr* é um típico exemplo de reações elementares que ocorre com energia de ativação negativa, sendo esse comportamento observado para temperaturas abaixo de 150 K. Adicionalmente, essa reação apresenta um papel chave na química da atmosfera porque produz o radical bromo o qual leva a destruição da camada de ozônio muito rapidamente. Com essas motivações, entender o mecanismo de reação para este processo torna-se bastante importante e, dessa forma, a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer passa a ser uma ótima ferramenta para entender a dinâmica do processo, o qual leva a uma energia de ativação negativa. Durante as simulações foram encontrados vários caminhos de reações. Somente para baixas energias foi encontrado um mecanismo que se processa via abstração direta do hidrogênio por meio de formação de complexos, onde o estado de transição tem energia menor que os reagentes. Para altas energias, em todos os caminhos analisados, não há formação de complexos e os estados de transição tem energia maior que os reagentes. Esse resultado é consistente com os recentes estudos experimentais de feixe molecular cruzado no efeito estérico para esta reação. Adicionalmente, em energias mais baixas as moléculas podem se orientar mais facilmente, facilitando a formação de complexos. Já para energias mais altas, as moléculas não conseguem se orientar e desfavorecem a formação do complexo. Assim, a energia de ativação negativa obtida para este processo pode ser atribuída a dois fenômenos: a formação do complexo e a orientação dos reagentes necessária para produzir colisões efetivas, uma vez que leva a taxa de reação a aumentar a baixas temperaturas e a diminuir a

altas temperaturas. Assim, as simulações observadas neste trabalho revelam a origem da curvatura negativa para a reação $OH + HBr$ na taxa de reação em relação a temperatura, observada nos trabalhos experimentais.

ABSTRACT

In recent years there were several studies of gas-phase reactions, which are believed to be elementary. These studies have been shown that these reactions present negative temperature dependence in the Arrhenius plot (negative activation energy). The clarification of the origin of these features is of interest in recent debates of the foundation of chemical kinetics and its applications. The reaction of the OH radical with HBr molecule is a relevant example of an elementary process presenting negative activation energy behavior. The apparent negative activation energy of this reaction shows up below 150K. Additional, this reaction is known to play a key role in stratospheric chemistry because it produces Br atoms which destroy the ozone layer very effectively. With these motivations, understand the reaction mechanism for this process becomes very important and, thus, the Borh-Oppenheimer molecular dynamics happens to be a great tool to understand the dynamics of the process. During the simulations multiple paths of reactions were found. Only for lower energies were found the mechanism direct hydrogen abstraction from HBr through intermediate complex; and the transition state has lower energy than the reactants. At higher energies, in all paths analyzed, there is no formation of intermediate complex and the transition state energy has higher energy than the reactants. This result seems to be consistent with recent crossed molecular beam studies of the steric effect for this reaction. Still, at lower energies the molecules can be oriented more easily, facilitating complex formation. However, for higher energies, the molecules cannot be oriented and disfavor complex formation. Thus, the negative activation energy obtained in this process can be attributed to two factors: complex formation and orientation of the reagents needed to produce effective collisions. Since, there was an increasing in the reaction rate at lower temperatures and a decreasing at higher temperatures. Thus, the simulations observed in this study

provide a better understanding on the origin of the negative activation energy for $OH + HBr$ reaction.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRAC.....	xiii
CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Química da atmosfera	3
1.3 Destruição do ozônio.....	4
1.4 Comportamento cinético da Reação $OH + HBr \rightarrow OH + Br$	5
CAPÍTULO 2 – FUNTAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1 Cinética Química	11
2.2 Modelo de Arrhenius	11
2.3 Energia de Ativação	14
2.3.1 Energia de Ativação Negativa	16
2.4 Dinâmica Molecular	19
2.4.1 Equação de Schrödinger para muitos corpos.....	22
2.4.2 Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer.....	24
2.4.3 Teoria Funcional de Densidade.....	25
2.4.4 Os Teoremas de Hohenberg – Kohn.....	26

2.4.5 Esquema de Kohn-Sham	29
2.4.6 Aproximação para energia de Troca e Correlação	32
CAPITULO 3 – DETALHES COMPUTACIONAIS	34
3.1 Coordenadas de Reação.....	34
3.2 Procedimento Computacional	36
3.3 Cálculos da Energia Livre.....	38
CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Parâmetros Geométricos.....	40
4.2 Análise das Trajetórias	42
4.3 Análise de Todas as Trajetórias	44
4.4 Trajetórias em Relação ao Ângulo H_2-O-H_1	47
4.5 Trajetórias em Relação ao Ângulo $Br-H_1-O$	51
4.6 Trajetórias em relação ângulo Cone Reativo	55
4.7 Análise da Energia Livre do Sistema.....	57
5-CONCLUSÕES	61
6- REFERÊNCIAS.....	62

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 Introdução

As reações do radical hidroxil com haletos de hidrogênio são tomadas como ponto de referência em reações do tipo radical-molécula. Essas reações têm sido amplamente estudadas devido à importância que o radical hidroxil e as espécies de halogênios formados durante as reações têm na química ambiental e industrial. Essas reações têm um papel importante na química atmosférica uma vez que alteram as concentrações de haletos na baixa estratosfera. Átomos de Bromo, Cloro e Iodo reagem rapidamente com ozônio produzindo óxidos de haletos (BrO e ClO e IO) e gás oxigênio (O_2) provocando a destruição da camada de ozônio. Portanto, um conhecimento completo das reações que envolvem a produção e consumo do Br, Cl e I, tem sido exaustivamente procurado ¹⁻⁴.

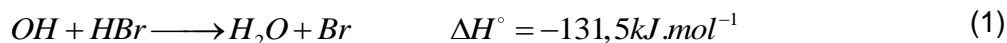
Diversos estudos cinéticos foram publicados nos últimos anos com o objetivo de se obter esse amplo conhecimento. Um olhar mais atento para os resultados desses trabalhos mostra que essas reações apresentam inconsistências nos dados cinéticos, como por exemplo, desvios da linearidade no gráfico de Arrhenius, dependência da energia de ativação com temperatura e dependência negativa da taxa de reação com a temperatura ^{1,3,5,6}.

Na tentativa de revolver estes problemas várias abordagens têm sido utilizadas, buscando explicações em fenômenos relacionados a colisões clássicas, o efeito de estados de transição no caminho reacional, efeitos de tunelamentos e distribuições de não-equilíbrio das entidades envolvidas no processo. Contudo, estas teorias ainda parecem ser incompletas uma vez que não conseguem cobrir todos os sistemas reacionais que apresentam as inconsistências citadas acima.

Com o objetivo de compreender a existência da energia de ativação negativa em reações químicas, neste trabalho estudamos a reação entre o radical hidroxil com brometo de hidrogênio, uma vez que, os resultados cinéticos sugerem que esse

processo reacional altamente exotérmico não possui uma barreira ao longo da coordenada reacional ⁷. Temperaturas elevadas a taxa de reação é muito pequena e em temperaturas mais baixas um estranha taxa de reação inversa com a temperatura é observada.

Os dados cinético da reação



foram obtidos na temperatura de 300K ⁸⁻¹³ e nas faixas de temperatura 249-416 K ¹⁴, 23-295 K ¹⁵, 76-242 K ¹⁶ e 230-360 K ⁵, onde a dependência negativa da temperatura foi observada para temperaturas abaixo de 150 K ¹⁵.

Nas abordagens teóricas essa reação já foi estudada por diversos níveis de cálculos onde o principal objetivo tem sido descrever a superfície de energia potencial e reproduzir teoricamente essas complexas taxas de reação usando principalmente reformulações da teoria do estado de transição ¹⁷⁻²⁰.

Escolhemos estudar essa reação usando o método de dinâmica molecular *ab initio*, onde é possível ter uma descrição mais real do meio, acoplando o efeito de temperatura ao processo de dinâmica reacional. Simulações diretas de dinâmica tem a vantagem de não exigirem nenhum conhecimento *a priori* sobre as coordenadas de reação, nem as formas químicas reais (dissociação, protonação, coordenação, etc) dos reagentes e produtos que contrasta com os cálculos de barreira energética tradicional. Além disso, a aplicação direta da dinâmica molecular *ab initio* permite sondar um número grande de vias de reações químicas envolvidas em um determinado sistema. Portanto para a realização desse trabalho optamos pelo uso da dinâmica molecular de Born-Oppenheimer, uma das metodologias mais bem sucedidas para dinâmica quântica disponíveis na literatura.

No primeiro capítulo do trabalho será abordado o problema referente à produção do bromo na química da atmosfera, bem como o perfil do comportamento cinético da reação (Eq.1). Logo em seguida será apresentado todo o formalismo de Arrhenius e as interpretações dadas até o momento para a energia de ativação negativa, bem como a teoria envolvida na formulação do método de dinâmica molecular *ab initio*, mais especificamente da dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (DMBO). Na seção de metodologia serão apresentados os métodos computacionais inerentes da DMBO da reação selecionada para o estudo. Já na

seção de Resultados serão apresentados os dados obtidos pelas dinâmicas bem como os parâmetros geométricos, análise de trajetórias e energia livre em função das coordenadas de reação. O trabalho será finalizado com as conclusões obtidas até o momento.

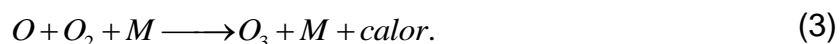
1.2 Química da atmosfera

A atmosfera tem a função vital de proteção da Terra, de forma que ao absorver grande parte da radiação eletromagnética emitida pelo Sol, a mesma garante a diversidade biológica do planeta ². A estrutura das regiões da atmosfera é quase sempre definida de acordo com as variações da temperatura com a altitude. A estratosfera, camada da atmosfera localizado em torno de 15 a 50 km de altitude, tem um papel importante nessa proteção terrestre, pois há uma grande concentração de ozônio (O_3), chegando a 10 ppmv (partes por milhão de volume) na parte intermediária desta camada.

O ozônio é o responsável pela absorção da radiação Ultravioleta (UV), funcionando como um verdadeiro escudo dessa radiação. Moléculas de ozônio são formadas e destruídas em reações não catalíticas na estratosfera. Por serem exotérmicas essas reações garantem o perfil térmico dessa camada atmosférica. Essa região apresenta uma alta densidade, contendo um número grande de moléculas de O_2 . Conseqüentemente, essas moléculas se colidem com átomos de oxigênio resultando na produção de ozônio de acordo com a equação:



Esta reação é a principal fonte de geração do O_3 da estratosfera. No entanto, uma terceira molécula é requerida para transmitir o calor desta reação, as moléculas que geralmente desempenham este papel são as de N_2 , por serem mais abundante. Assim sendo, a equação acima é mais realisticamente escrita incluindo-se essas moléculas da seguinte forma, que é denominada de processo não-catalítico da formação do ozônio, ou seja:



A destruição das moléculas de O_3 na estratosfera é predominantemente um resultado da fotodecomposição pela absorção de fótons UV com $\lambda < 320nm$ que produz moléculas e átomos de oxigênio no estado excitado, conforme



A maioria dos átomos de oxigênio formados na decomposição do O_3 ou do O_2 reagem com moléculas de O_2 regenerando o O_3 ; alguns átomos de oxigênio reagem com o ozônio, destruindo-o através da conversão em duas moléculas de O_2 ²¹.

Em 1930 Chapman propôs um modelo que poderia explicar a formação dessa camada de ozônio, baseado na combinação dos processos acima referidos de formação do ozônio pela ação da radiação UV e moléculas de O_2 (Eq. 3) e sua destruição pela radiação UV, formando átomos de oxigênio por um lado e por outro (Eq. 4), usando esses átomos para formar moléculas de O_2 ²¹.

1.3 Destruição do ozônio

Na década de 60 estudos começaram a ser realizados com o objetivo de desvendar os processos catalíticos da destruição da camada de ozônio. Várias são as espécies atômicas ou moleculares capazes de remover um átomo de oxigênio da molécula de O_3 e são denominadas catalisadores da depleção da camada de ozônio².

Os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio nas últimas décadas são o monóxido de Bromo (BrO), o monóxido de Cloro (ClO), o radical cloro (Cl) e o radical bromo (Br). Um drástico exemplo do efeito dessas espécies reativas de halogênio na estratosfera é a total destruição da camada limite de ozônio dentro de dias ou horas no ártico durante a primavera polar⁴.

Estes gases participam de três ciclos reacionais que destroem a camada de ozônio. O radical bromo pode destruir o ozônio através desse seguinte ciclo catalítico:



Essas espécies reativas de halogênios chegam à estratosfera por vários mecanismos. A fonte de compostos de bromo e cloro na atmosfera mais baixa é a liberação de compostos emitidos pelas indústrias. Uma vez que esses gases de longa duração (clorofluorcarbono ou CFC, recipientes contendo cloro, recipientes contendo bromo) são usados na refrigeração, em propulsores de aerossóis, como materiais de espuma, eles podem se decompor pela radiação UV liberando espécies como *HBr* e *HCl* que após reagirem com a radical hidroxil libera os radicais bromo e cloro que são ainda mais reativos com o ozônio ²².

1.4 Comportamento cinético da Reação $OH + HBr \rightarrow OH + Br$.

A reação entre o radical hidroxil e o brometo de hidrogênio ($OH + HBr \longrightarrow H_2O + Br$) é vista como referência de reações do tipo radical-molécula e tem sido foco de uma grande variedade de estudos cinéticos. Os resultados dessas investigações sugerem que esta reação altamente exotérmica processa sem energia de ativação ao longo da coordenada de reação. No entanto, essa taxa de reação pequena em temperaturas mais altas permanece em aberto, e a forte dependência negativa da temperatura na taxa de reação para temperaturas mais baixas nos leva a argumentar novas propostas dos mecanismos reacionais para compreender esse sistema.

A taxa de reação para abstração do hidrogênio da molécula de *HBr* pelo radical hidroxil vem sendo bastante explorada. O primeiro estudo realizado em uma faixa de temperatura foi feito por Ravishakara *et al.* ¹⁴ entre 249-416 K e encontrou um coeficiente para taxa de $k = 1,19(\pm 0,14) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ que era independente da

temperatura. Sims *et al.* determinou a taxa de reação para temperaturas muito baixas, próximo a 23 K, e observou uma estranha dependência negativa com a temperatura ¹⁵. Tentando compreender melhor essa dependência negativa Atkinson *et al.* determinou os coeficientes das taxas de reação entre as temperaturas de 76 K até 242 K e o mesmo comportamento foi observado ¹⁶. A única discrepância entre esses dois estudos é se realmente existia uma dependência da taxa para temperaturas acima de 200 K. O trabalho de Bedjanian *et al.* mediu os coeficientes para taxa nas temperaturas entre 230 a 360 K e constatou uma fraca dependência com a temperatura nesse intervalo ⁵. Na temperatura de 1925 K a taxa de reação foi encontrada por Wilson *et al.* em 1969 ²³. Esses estudos estão descritos na Figura 1.

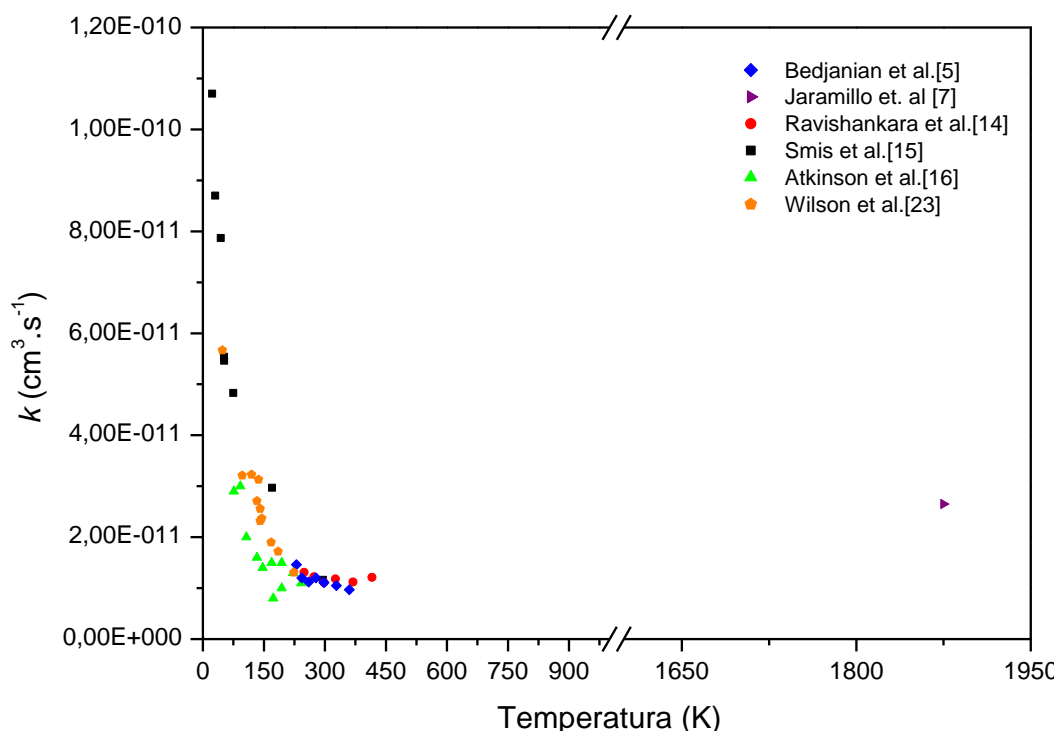


Figura 1: Estudos cinéticos de diferentes autores para a reação $OH + HBr$.

É possível ver claramente que para temperaturas elevadas, a taxa de reação é pequena, e em temperaturas abaixo de 150 K a taxa de reação mostra uma estranha dependência negativa com a temperatura, aumentando em três vezes a taxa de reação na faixa de 20-150 K. Portanto, essa reação apresenta um comportamento não convencional (não-Arrhenius), apresentando uma aparente

energia de ativação negativa para temperaturas baixas e em temperaturas mais altas parece não ter energia de ativação significativa.

Devido a esse perfil cinético complexo essa reação tem sido investigada por diversos trabalhos teóricos. Clary e colaboradores¹⁹ calcularam uma superfície de energia potencial simples, utilizando a teoria de espalhamento quântico com aproximação para geometrias de interação não lineares. Essa superfície mostrou que entre os reagentes e os produtos existia um estado de transição com energia ligeiramente menor que os reagentes e por meio dessa superfície eles calcularam a taxa de reação teórica e obtiveram bons resultados, que estavam de acordo com os dados experimentais numa faixa de temperatura entre 23-295 K¹⁵. Além disso, esses cálculos sugeriram que existe uma forte dependência com sessão transversal no estado rotacional inicial do radical *OH* e que esse efeito pode ser o responsável pela dependência negativa da taxa de reação em relação à temperatura.

Posteriormente, Nizamov e colaboradores¹⁸ obtiveram resultados semelhantes pela superfície de energia potencial que eles calcularam usando trajetórias *quasi-clássicas* (TQC). No último estudo teórico realizado para essa reação, Liu e colaboradores²⁰ mostraram por cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica uma precisa superfície de energia potencial, incluindo geometrias, energias, frequências vibracionais e cálculos em pontos adicionais ao longo do caminho de mínima energia. Seus resultados mostraram que do lado dos reagentes há a formação de um complexo com uma energia menor que os reagentes e em seguida passa por um estado de transição com uma energia ligeiramente superior aos reagentes. Além disso, eles calcularam as taxas de reações usando Teoria do Estado de Transição Canônica (VTST do inglês *Variational Transition State Theory*) e compararam com os dados experimentais, obtendo resultados satisfatórios.

A geometria dos estados de transição que eles encontraram, bem como dos reagentes, produtos e complexo podem ser vistos na Figura 2.

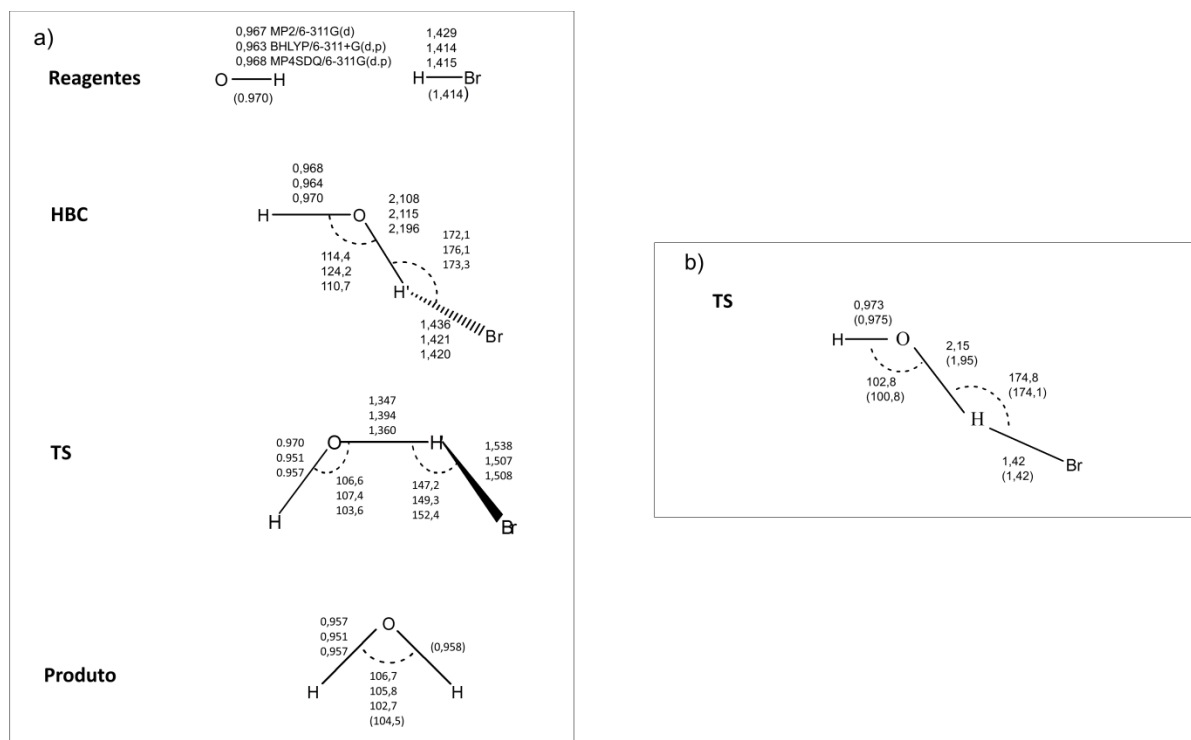


Figura 2: (a) Parâmetros geométricos otimizados (em Å e graus) dos reagentes, complexo (HBC), estados de transição (TS) e produtos com os níveis de cálculo MP2/6-311G(d), B3LYP/6-311+G(d,p), e MP4SDQ/6-311G(d,p). Os valores entre parênteses são experimentais. (b) Parâmetros geométricos (em Å e graus) do estado de transição (TS) utilizando cálculos de dispersão quânticos e cálculos de trajetórias quasi-clássicas (em parênteses). Figura adaptada da referência²⁰.

Em 2007 Che e colaboradores²⁴ fizeram um experimento por meio de feixes moleculares cruzados utilizando uma energia de colisão que variava de 0,05 até 0,26 eV. Os resultados mostraram que a seção de choque da reação decrescia com o aumento da energia de colisão. De forma análoga, a seção de choque da reação equivale à taxa de reação e a energia de colisão à temperatura, no meio microscópico. Eles sugeriram neste trabalho que essa dependência negativa encontrada na seção transversal em relação à energia de colisão poderia ser resultado do efeito de reorientação dos reagentes. Ou seja, se realmente houver um efeito de orientação na reação $OH + HBr$, ele é mais pronunciado para valores de energia de colisão pequenos, assim os reagentes se orientam mais facilmente antes do processo de troca do hidrogênio. Esse raciocínio explica o fato da reatividade diminuir com o aumento da energia de colisão.

Mais recentemente, em 2010, esses mesmos autores continuaram os estudos experimentais sobre essa reação e pesquisaram a existência da dependência

orientacional, usando campo eletrostático hexapolares. Eles mostraram que o ataque pelo oxigênio do radical OH é mais favorável que o ataque do hidrogênio por um fator de $4,3 \pm 2,3$. Com base nesse resultado eles propuseram um ângulo aceitável para que a reação ocorra, o qual foi de $117^\circ \pm 13^\circ$. Como pode ser visto pela área escura da Figura 3.

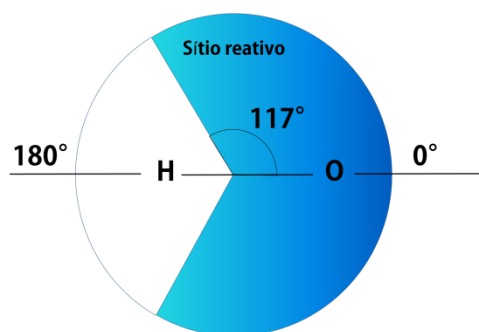


Figura 3: Resultados experimentais para o ângulo aceitável para a reação $OH+HBr$. Figura adaptada da referência ²⁵

Baseado em estudos teóricos eles publicaram outro artigo onde propuseram dois caminhos de reação. No primeiro, um oxigênio do radical hidroxil ataca a molécula de HBr , onde há a formação de um complexo pela interação dipolo-dipolo $HO-HBr$, com geometria linear, favorecendo a abstração direta do hidrogênio. Já no segundo caminho, o hidrogênio do radical hidroxil ataca a molécula de HBr formando um complexo pela interação dipolo-quadrupolo, correspondente a $OH-BrH$ com geometria em forma de T, a qual beneficia a migração do hidrogênio do para o radical hidroxil formando água. Ataques laterais também foram encontrados, mas aconteciam com baixíssima frequência. Uma figura esquemática desses dois complexos podem ser visto da na Figura 4 ²⁶.

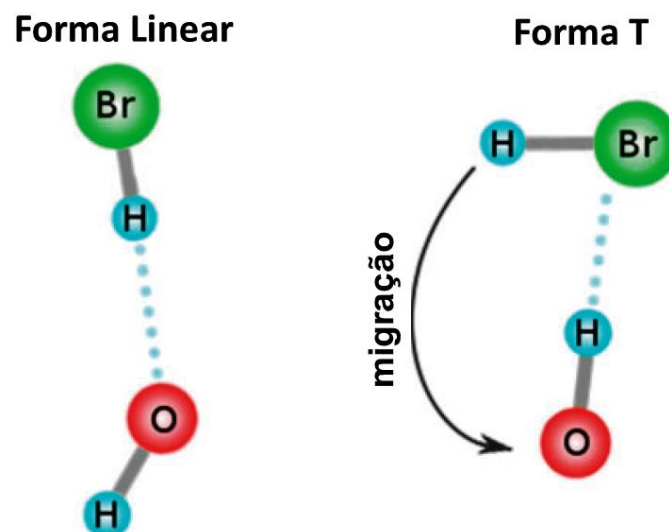


Figura 4: Figura esquemática dos dois complexos propostos por Tsai e colaboradores. O primeiro corresponde ao complexo formado pela abstração direta do hidrogênio, que possui uma geometria linear (primeiro caminho) e o segundo corresponde ao complexo formado pela migração do hidrogênio, segundo caminho, que tem forma T. Figura adaptada da referência ²⁶.

Até o momento estes têm sido os resultados experimentais e teóricos encontrados. Porém, ainda não há um consenso para explicar essa estranha dependência negativa da temperatura nesta reação.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Cinética Química

Jacobus H. Van't Hoff em 1884 publicou o livro “Estudos de Dinâmica Química”, e neste livro ele fez um estudo dos dados cinéticos disponíveis na época generalizando-os e fundamentando as leis de reações unimoleculares e bimoleculares; além de fazer uma abrangente discussão sobre a influência da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da reação, onde mostrou uma correlação entre a constante de equilíbrio, entalpia de reação e a temperatura ²⁷⁻²⁹:

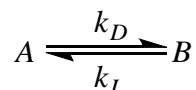
$$\frac{d \ln K_{eq}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad (6)$$

onde K_{eq} é a constante de equilíbrio, ΔH é a entalpia de reação, R constante dos gases ideais.

Cinco anos depois Svante A. Arrhenius, baseado nas idéias de Van't Hoff, propôs uma formulação para a correlação da taxa de reação com a temperatura fornecendo uma interpretação física baseada em colisões moleculares para todos os parâmetros da reação ²⁸⁻³⁰.

2.2 Modelo de Arrhenius

Dentre as contribuições para a descrição da cinética química, a formulação de Arrhenius pode ser considerada uma das mais importantes, pois possibilitou fazer previsões das dinâmicas microscópicas reacionais a partir de dados cinéticos experimentais ^{28,30,31}. Arrhenius partiu da aplicação da formulação de equilíbrio (Equação 6) para uma reação simples de primeira ordem do tipo



onde A é o reagente, B o produto, k_D é a taxa de reação direta e k_I a taxa da reação inversa. Para esta reação a constante de equilíbrio é escrita como,

$$K_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_D}{k_I} \quad (7)$$

Substituindo a Equação 6 em 7, e considerando que a variação da entalpia, $\Delta H = E_D - E_I$, onde E_D e E_I são as variações de energia interna durante a reação direta e inversa (Figura 5), respectivamente, pode-se reescrever a formulação de Van't Hoff como,

$$\frac{d \ln k_D}{dT} = \frac{E_D}{RT^2} \quad (8.1)$$

e

$$\frac{d \ln k_I}{dT} = \frac{E_I}{RT^2} \quad (8.2)$$

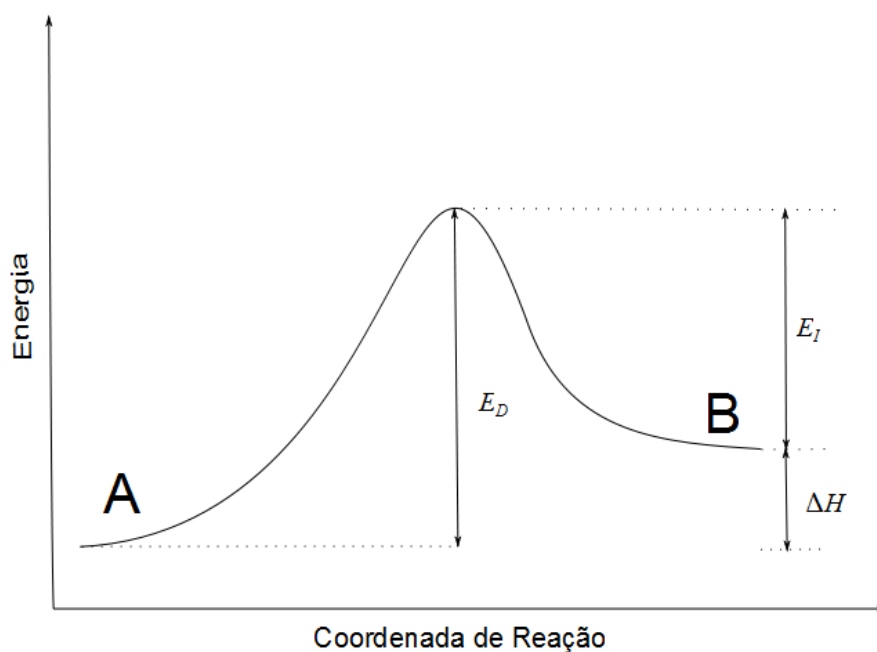


Figura 5: Representação pictórica para o caminho energético reacional que leva o reagente A até a formação do produto B.

A integração das Equações 8.1 e 8.2 levam à conhecida "*Equação de Arrhenius*",

$$k_D = A_D e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (9.1)$$

E

$$k_I = A_I e^{-\frac{E_I}{RT}} \quad (9.2)$$

onde, E_I e E_D são as energias de ativações, sendo definida como a energia necessária para que haja um rearranjo molecular ativado que torne viável a formação de produtos. Os parâmetros A_I e A_D são conhecidos como fatores pré-exponenciais e estão diretamente relacionados à frequência total de moléculas que podem colidir durante a reação. Entretanto, somente a fração $e^{-\frac{E}{RT}}$ possuirá energia suficiente para formação de produtos estáveis.

Com este modelo é possível calcular a energia de ativação e o fator pré-exponencial tendo os dados experimentais relativos à taxa de reação (k) e a temperatura (T). Este procedimento é realizado a partir do ajuste do $\ln(k)$ x $1/T$. A equação de Arrhenius pode ser reescrita, tal como:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (10)$$

de forma que a curvatura da Equação 10 fornecerá a energia de ativação e o intercepto fornecerá o fator pré-exponencial, como mostrado na Figura 6.

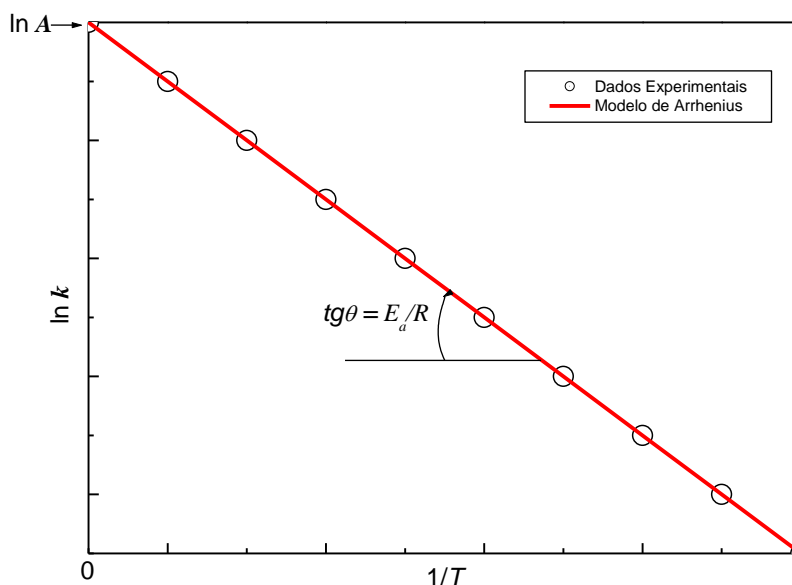


Figura 6: Gráfico apresentando o comportamento linear do modelo de Arrhenius. A inclinação da reta fornece a energia de ativação para a reação analisada.

O modelo de Arrhenius foi uma proposta inovadora, uma vez que preferiu considerar que o efeito térmico nas reações químicas era suficientemente grande para tornar majoritários os efeitos da energia translacional, além de considerar que existia um equilíbrio entre os reagentes e um possível estado ativado.

2.3 Energia de Ativação

No modelo de Arrhenius surge um parâmetro denominado energia de ativação que conecta o mundo macroscópico com o microscópico. Este parâmetro foi interpretado como sendo equivalente a altura da barreira energética que deve ser alcançada pelos reagentes através da energia translacional³⁰. Entretanto, é sabido que este conceito é bastante simplificado uma vez que os processos reacionais possuem uma descrição mais complexa, dependendo de fatores térmicos, de distribuições de não equilíbrio dos reagentes, tunelamento e configuração geométrica.

Estes fatores influenciam diretamente na resposta experimental, taxa de reação, levando a um comportamento não linear entre o logaritmo da taxa e o recíproco da temperatura e consequentemente interferindo no comportamento da energia de ativação, como mostrado na Figura 7.

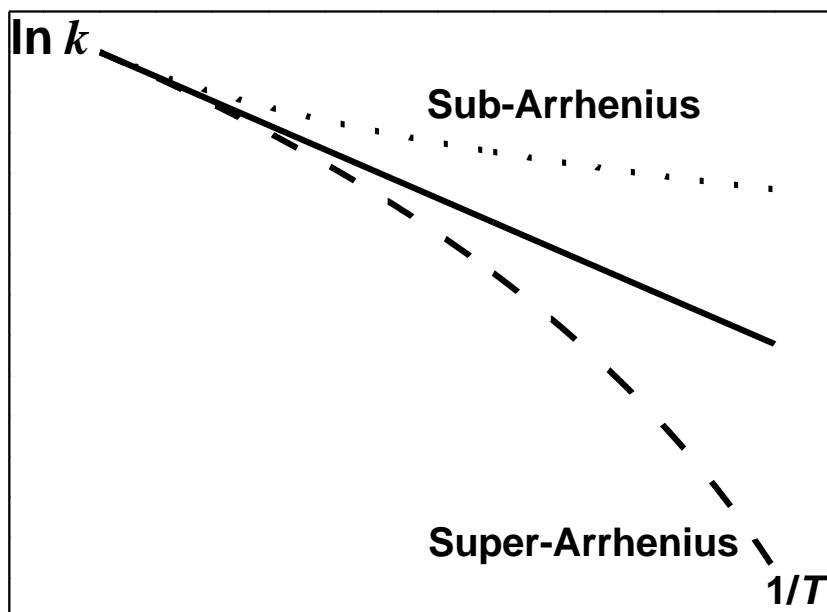


Figura 7: Representação da dependência do $\ln(k)$ pelo recíproco da temperatura, mostrando um comportamento Super-Arrhenius (Côncavo) e Sub-Arrhenius (Convexo). Adaptado da referência ²⁹.

Desta forma tornava-se necessário buscar uma definição mais abrangente para a energia de ativação. Tolman em 1920 partindo da Equação de Arrhenius e de argumentos baseados na termodinâmica estatística generalizou o conceito de energia de ativação e forneceu um entendimento do seu significado³².

Segundo Tolman a energia de ativação seria a diferença entre a energia média de todos os sistemas moleculares com energia suficiente para reagir e a energia média de todos os sistemas moleculares que reagissem ou não, de forma que:

$$E_a = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle, \quad (11)$$

onde, $\langle E^* \rangle$ é a energia média das moléculas que reagem e $\langle E \rangle$ é a energia média de todos os possíveis reagentes. Em outras palavras, Tolman atesta que o negativo da curvatura do modelo de Arrhenius poderia ser interpretado como a energia média das moléculas que reagem menos a energia média de todos os possíveis reagentes (Equação 11).

Esta proposta foi muito bem aceita pela comunidade científica que passou a utilizá-la como a diferença entre a energia de um complexo ativado, denominado de

estado de transição, e a energia dos reagentes, sendo um limite o qual os reagentes deveriam superar para a formação dos produtos ^{28,33,34}.

Mesmo com estas fortes argumentações acerca da energia de ativação, seu entendimento a nível fundamental permanece pouco estudado, sendo que somente a partir do século XXI este tema passou a ser visto com mais profundidade devido a disponibilidade de dados experimentais onde a proposta convencional de Arrhenius era falha, como é o caso da cinética de reações com transferência intermolecular em cristais, reações atmosféricas e catálise enzimática. Análises experimentais mostravam que, para tais sistemas, a taxa de reação poderia sofrer decréscimos com o aumento da temperatura, algo que afeta diretamente o entendimento da energia de ativação sendo explicado por Truhlar ³⁵ através da proposta de Tolmann. Outro estudo bastante interessante na interpretação da energia de ativação é a proposta de Mundim e colaboradores ^{36,37}. Eles partiram de uma álgebra deformada e generalizaram a equação de Arrhenius, derivando uma forma analítica para a dependência da energia de ativação com a temperatura, tal que:

$$E_a = \frac{E_o}{\left(1 - \frac{dE_o}{RT}\right)}, \quad (12)$$

conseguindo fazer a descrição fenomenológica de vários processos físicos.

Porém esses modelos não preveem a dependência negativa da temperatura em reações químicas, ou seja, a presença de uma energia de ativação negativa ³⁸.

2.3.1 Energia de Ativação Negativa

A dependência negativa da temperatura para a taxa de reação, ou seja, presença de uma energia de ativação negativa é um fenômeno muito bem estabelecido. Esse fenômeno é frequentemente encontrado em reações bimoleculares que tenham radicais como reagentes. A maioria dos artigos refere às reações entre radicais livres pequenos centrados por átomos de carbono ou silício com haletos de hidrogênio ($HX, X = I, Br e Cl$) ou halogênios (X_2), ou seja, reações

do tipo $R' + HX \longrightarrow RH + X$, $R' + X_2 \longrightarrow RX + X$ ou reações entre radicais hidroxil e haletos de bromo ou iodo. Vários exemplos podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1: Relação de reações com energia de ativação negativa. Adaptada da referência ³⁸.

Reagentes	E_a (kcal/mol)	Referência
CH ₃ /HBr	-0,38±0,14	39
CH ₃ /HI	-0,29±0,14	40
C ₂ H ₅ /HBr	-1,00±0,29	39
C ₂ H ₅ /HI	-0,77±0,14	40
i-C ₃ H ₇ /HBr	-1,53±0,22	39
t-C ₄ H ₉ /HBr	-1,89±0,34	39
CH ₃ /Br ₂	-0,39±0,25	41
C ₂ H ₅ /Br ₂	-0,82±0,41	41
i-C ₃ H ₇ /Cl ₂	-0,49±0,23	42

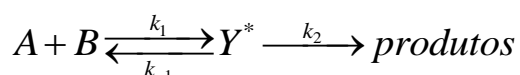
Geralmente essa energia de ativação negativa é interpretada em termos da formação de um complexo intermediário estável. Wolfgang foi um dos primeiros químicos cinéticos que viu a importância da formação desses complexos, e em 1969 ele escreveu sobre as reações que procediam via formação de intermediários estáveis ⁴³. Em 1984 Mozurkewich e Benson⁴⁴ fizeram uma correlação entre a formação de complexos estáveis e a presença de energia de ativação negativa, apresentando em seu artigo argumentos físicos para a formação desses complexos e uma explicação para o fenômeno baseada na teoria RRKM. Essa teoria é baseada na Teoria do Estado de Transição (TST, do inglês *Transition State Theory*) e permite estimar a taxa de reação baseado na característica da superfície de energia potencial⁴⁵⁻⁴⁷.

A energia cinética dos reagentes é devida essencialmente aos graus de liberdade rotacionais e translacionais. Para reações bimoleculares alguns graus de liberdade externos são perdidos assim que os reagentes procedem pela superfície de energia potencial. Se o estado de transição é *loose*, estes serão substituídos por rotações internas com aproximadamente a mesma contribuição para a energia cinética média. Além disso, a energia potencial não será alterada para formar o

estado de transição. Como resultado, espera-se encontrar $\langle E \rangle_{TS} \approx \langle E \rangle_R$ e a energia de ativação torna-se próxima de zero ⁴⁴.

Se os reagentes procedem via um estado de transição *tight*, alguns graus de liberdade serão substituídos por modos vibracionais. Estes, se rígidos, vão contribuir muito pouco para a média da energia interna e, como resultado, a energia cinética média irá diminuir. No entanto, como geralmente o estado de transição requer que ligações químicas sejam quebradas e formadas há um aumento significativo da energia potencial. Geralmente este aumento será muito maior que a diminuição da energia cinética, então se espera que a energia de ativação seja maior que zero.

Uma das explicações dadas para que se tenha uma energia de ativação negativa, é que é necessário que haja a formação de um estado de transição *tight* com uma energia potencial baixa. Isso ocorre se os reagentes procederem via formação de complexo intermediário estável. O esquema reacional pode ser descrito como:



em que a superfície é mostrada na Figura 8.

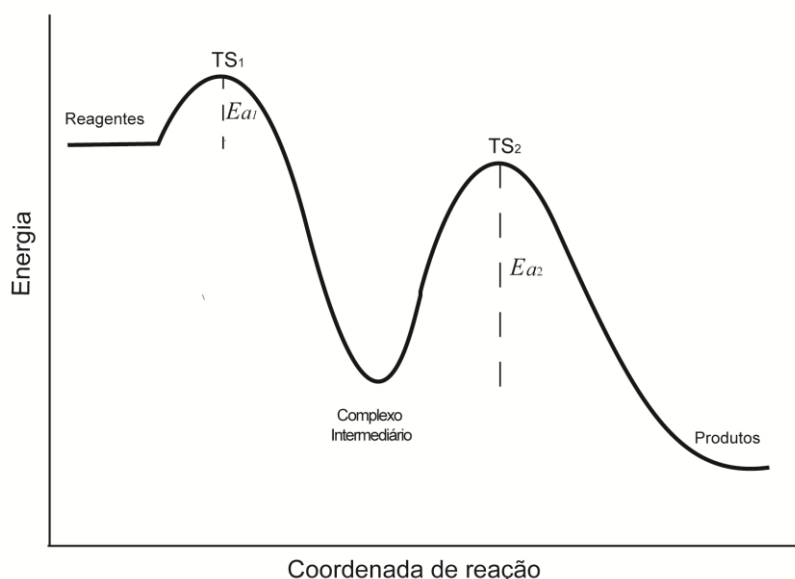


Figura 8: Superfície de energia potencial genérica para reação bimoleculares que se processam via formação de complexo intermediário.

Então, assume-se que os reagentes A e B possuem energia suficiente para formar os produtos e que o complexo intermediário Y^* corresponde ao poço mais fundo na superfície de energia potencial da Figura 8. A estrutura do estado de transição TS_2 impede a decomposição de Y^* em produtos com uma barreira de potencial igual a Ea_2 e a formação de Y^* é dificultada pela barreira potencial Ea_1 .

Neste caso se o segundo estado de transição TS_2 é *tight* e o primeiro TS_1 é *loose*, então k_2 será muito menor que k_1 , e a decomposição do complexo intermediário em produtos será a etapa determinante. Assim o estado de transição para este passo tem um limiar de energia significativa em relação ao intermediário, mas a energia potencial em relação ao reagente pode ser pequena ou até mesmo negativa. Desta forma, a redução do número de graus de liberdade na TS_2 pode produzir uma energia de ativação negativa para o processo global.

Ou seja, a formação de complexos intermediários estáveis com energia potencial muito baixa, provoca uma estabilização do estado de transição TS_2 , fazendo com que a energia de ativação global, isto é, a energia da TS_2 menos a energia dos reagentes, tenham um valor negativo.

2.4 Dinâmica Molecular

O aumento em escala geométrica no desempenho de computadores ao longo das últimas décadas, juntamente com avanços na matemática, química e física aplicada, levou ao nascimento de uma nova forma de fazer ciência, que está na intersecção da teoria com o experimento. Essa nova forma de fazer ciência é referida como ciência computacional, que permite elaborar experimentos computacionais sob condições perfeitamente controláveis e reproduzíveis. Desta forma, as simulações computacionais têm sido muito bem aproveitadas na explicação de uma grande variedade de fenômenos físico-químicos e na orientação de trabalhos experimentais. Além disso, é ainda possível prever novos fenômenos através da realização de experimentos que de outra forma seria muito difícil, caro, ou simplesmente impossível de executar⁴⁸.

Os dois algoritmos mais comuns nesses estudos são Monte Carlo (MC) e dinâmica molecular (DM)⁴⁹⁻⁵⁶. O último é simplesmente a solução numérica da

equação de Newton do movimento, o que permite que tanto o equilíbrio termodinâmico quanto as propriedades dinâmicas de um sistema à temperatura finita possam ser calculados. Sendo assim a dinâmica molecular age como uma janela, permitindo observar a evolução temporal real atômica.

As simulações envolvendo dinâmica molecular tiveram início em 1957 com Alder e Wainwright com o propósito de estudar o conhecido paradoxo da reversibilidade: um sistema clássico de muitas partículas, sendo governado pelas equações temporais reversíveis enquanto a descrição macroscópica (termodinâmica) do mesmo sistema está baseada em leis irreversíveis. Eles mostraram que a distribuição de velocidades do sistema de 100 esferas impenetráveis convergia rapidamente ao equilíbrio ⁵⁷. Em 1960, Vineyard aplica a técnica a sistemas materiais através da investigação do processo de danos causados no material por radiação, usando um potencial repulsivo de curto alcance e um potencial responsável pela coesão do cristal ⁵⁸.

Na dinâmica molecular clássica, os átomos são tratados como partículas esféricas e os elétrons são desconsiderados nos cálculos. Os raios das partículas são obtidos a partir de informações experimentais ou calculados teoricamente. As partículas são mantidas unidas por forças harmônicas ou elásticas. Essas interações são representadas por potenciais clássicos, os quais devem ser pré-definidos para conjuntos específicos de átomos. As interações determinam a distribuição espacial das partículas e energia do sistema ⁵⁹.

Um dos aspectos mais desafiadores, mas muito importante nas simulações de dinâmica molecular é o cálculo da energia potencial. Sabendo o potencial em que as partículas estão imersas, as forças que regem o sistema são calculadas; e as equações de movimento são resolvidas usando as leis da mecânica clássica ⁶⁰. Essas equações de movimento podem ser obtidas a partir da formulação clássicas de Hamilton, ou seja:

$$\dot{P}_I = -\frac{\partial H}{\partial R_I} \quad (13)$$

e

$$\dot{R}_I = \frac{\partial H}{\partial P_I} \quad (14)$$

sendo P_I e R_I as coordenadas do momento e da posição do I-ésimo átomo no sistema. O Hamiltoniano clássico, H , é definido como a soma da energia cinética e da energia potencial, como dado por:

$$H(P_I, R_I) = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_i} + V(R_I) \quad (15)$$

Sendo assim, as forças sobre os átomos são obtidas derivando a energia potencial em relação à mudança na posição do átomo.

$$F_I = M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I V(R_I) = -\frac{dV}{dR_I} \quad (16)$$

De forma equivalente, o movimento das partículas do sistema também pode ser descrito pela mecânica Lagrangiana. A Lagrangiana é definida como sendo a diferença entre a energia cinética (T) e a energia potencial (V), isto é:

$$L = T - V \quad (17)$$

Porém, na dinâmica molecular clássica é necessário que haja a predefinição dos potenciais clássicos, que hoje é feito pelas funções empíricas o qual reproduzem dados experimentais ou obtidos a partir de cálculos acurados por estrutura eletrônica de sistemas pequenos. Apesar dos progressos na elaboração desses potenciais empíricos, muitas vezes a possibilidade de transferência para sistemas diferentes dos quais tenham sido providos é restrito.

Adicionalmente, vários processos interessantes da físico-química moderna são essencialmente não clássicos, e, portanto, esse método torna-se insuficiente na predição destes sistemas. Com o objetivo de eliminar tais dificuldades, dinâmicas moleculares onde as forças são calculadas a partir de cálculos de estrutura eletrônica têm sido muito atrativas. Por serem baseadas em primeiros princípios são conhecidas como Dinâmica Molecular *Ab Initio* (DMAI). No entanto, a maior precisão e o maior poder preditivo da AIMD vem com um custo computacional significativo.

2.4.1 Equação de Schrödinger para muitos corpos

o ponto de partida para a derivação das equações da dinâmica molecular *ab-initio* é a Equação de Schrödinger independente do tempo é escrita na forma:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (18)$$

onde \mathbf{R} e \mathbf{r} representam, respectivamente, as coordenadas dos M núcleos e N elétrons, \hat{H} é o operador Hamiltoniano para o sistema, expresso como:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \\ \hat{H} &= -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (19)$$

nessa equação, o primeiro e o segundo termos são os operadores energia cinética dos elétrons e energia cinética dos núcleos, respectivamente. Os três últimos termos correspondem, respectivamente, as energias eletrostáticas entre elétron-núcleos, elétron-elétrons e núcleo-núcleo. Adicionalmente M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa de um elétron, Z o número atômico e os operadores laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem a diferenciação com respeito às coordenadas do i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo A ⁶¹.

Exceto para sistemas simples, a Equação de Schrödinger não pode ser resolvida analiticamente. O que dificulta a solução da equação Schrödinger é justamente o acoplamento entre o movimento eletrônico e nuclear. Para contornar esse problema foi construído um modelo físico-matemático, baseado em aproximações, que permitiu, tanto quanto possível, que as dificuldades criadas por estes acoplamentos de variáveis fossem contornadas.

De um ponto de vista qualitativo, a primeira aproximação consiste em reconhecer que elétrons e núcleos, interpretados como partículas clássicas, possuem velocidades diferentes: os núcleos por serem mais pesados possuem velocidade muito menor ⁶². Assim, sob o efeito de uma perturbação admite-se que os elétrons respondem instantaneamente, sendo acompanhados logo após pela movimentação dos núcleos. Este conceito é conhecido como aproximação de Born-

Oppenheimer⁶³, derivada do formalismo adiabático, que consiste basicamente na separação da Equação de Schrödinger em duas partes, ou seja, separa o movimento nuclear do movimento eletrônico e foi desenvolvida em 1927:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{núcleos}}(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{elétrons}}(\mathbf{R}; \mathbf{r}). \quad (20)$$

Com esta hipótese, a função $\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r})$ pode ser reescrita em um produto do tipo:

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \phi_{\text{núcleos}}(\mathbf{R})\psi_{\text{elétrons}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (21)$$

Assim, essa separação de variáveis permite que o problema seja tratado em dois níveis, resolvendo-se a equação eletrônica e a nuclear, separadamente⁶². A equação eletrônica assume uma dependência paramétrica com relação à posição dos núcleos. A solução da equação eletrônica é encaminhada utilizando uma aproximação para a interação entre os N elétrons do sistema. O termo correspondente à energia cinética dos núcleos é desprezado, e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é considerada constante⁶². A Energia total, E_{total} , é obtida pela soma da energia eletrônica, E_{el} , mais a energia de repulsão núcleo-núcleo:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{el}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (22)$$

A energia eletrônica não-relativística e independente do tempo pode ser obtida a partir:

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\mathbf{r}) = E_{\text{ele}} \psi(\mathbf{r}) \quad (23)$$

Na Equação 22, a energia total representa um potencial para o movimento nuclear descrevendo a variação da energia com as coordenadas nucleares, definindo assim a Superfície de Energia Potencial (PES do inglês *Potential energy surface*), mais conhecida como superfície de Born-Oppenheimer. Os núcleos,

na aproximação de Born-Oppenheimer (BO), se movem numa PES obtida pela solução da parte eletrônica.

2.4.2 Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer

Com o crescimento computacional nas últimas décadas, as dinâmicas moleculares baseadas em primeiros princípios estão se tornando uma ferramenta muito importante para o estudo de uma grande variedade de problemas⁶⁴⁻⁶⁶. Nos trabalhos que compõem essa dissertação foi utilizada exclusivamente a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) e, por isso, somente esse método será citado aqui. A DMBO é conhecida como uma metodologia referência para cálculos de dinâmica, devido à comprovada acurácia dos seus resultados. Existem vários outros métodos de DMAI tais como a dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP) e a Dinâmica de Ehrenfest (DE), onde maiores detalhes podem ser encontrados na referência⁶⁷.

A separação dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares permite efetuar a evolução temporal dos núcleos sob a influência de um potencial $V(\mathbf{r})$, calculado para cada configuração dos núcleos, que é dada por:

$$V(\mathbf{r}) = \min_{\psi} \{ \langle \psi | H_{el} | \psi \rangle \}. \quad (24)$$

O potencial $V(\mathbf{r})$, depende apenas das coordenadas eletrônicas. Este potencial é conhecido como potencial de Born-Oppenheimer. As forças que atuam sobre os núcleos são dadas por:

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (25)$$

Isto permite que para cada configuração dos núcleos, o problema eletrônico seja resolvido, usando a equação de Schrödinger, e a partir desta solução, calcular a interação entre o sistema quântico dos elétrons e o sistema clássico dos núcleos. Ou seja, calcular a força exercida pela distribuição de carga eletrônica nos núcleos, usando a Equação 25 e posteriormente realizar a evolução temporal das posições nucleares, de acordo com um conjunto de equações do movimento clássicas. Assim

podemos escrever as equações fundamentais da Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer do seguinte modo:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I \min_{\psi} \{ \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle \} \quad (26)$$

$$E\psi = H_{el}\psi. \quad (27)$$

Sendo assim, o próximo passo consiste em resolver a Equação de Schrödinger Eletrônica, Equação 23, e obter o termo, $\left(-\nabla_I \min_{\psi} \{ \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle \}\right)$. Em princípio as equações de BOMD podem utilizar qualquer método de estrutura eletrônica. Na prática é necessário que se faça uma escolha criteriosa do método a ser usado levando em consideração o custo computacional agregado. Um dos métodos mais utilizados é a Teoria do Funcional da Densidade, pois oferece um bom equilíbrio entre custo computacional e acurácia dos parâmetros calculados.

2.4.3 Teoria Funcional de Densidade

Muito tem sido feito a fim de aplicar a mecânica quântica em sistemas multieletrônicos complexos. No entanto a solução da Equação de Schrödinger para esses sistemas envolve grandes dificuldades, uma vez que, o número de variáveis em uma função de onda é igual ao número de graus de liberdade do sistema, que mesmo considerando a aproximação de BO, cresce proporcionalmente com o número de elétrons⁶⁸.

A Teoria Funcional de Densidade (DFT do inglês *Density Functional Theory*) pôde contornar essas dificuldades, por meio da substituição da função de onda pela densidade eletrônica no estudo de sistemas moleculares. Em 1927 Thomas e Fermi propuseram um modelo no qual era possível obter propriedades eletrônicas, principalmente a energia do estado fundamental a partir da função densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, sem a necessidade da função de onda do sistema, vindo a facilitar substancialmente os cálculos, pois, a equação para um sistema de n partículas, e, portanto com $3n$ coordenadas independentes foi reduzida a um problema de apenas três dimensões, que hoje é conhecido como modelo Thomas-Fermi. Porém, a modelo de Thomas-Fermi apresentava alguns problemas, como a consideração de

que os elétrons no sistema se comportavam como um gás de elétrons não interagentes. E apesar da baixa qualidade das previsões para sistemas moleculares, devido à negligência das interações elétron – elétron, este modelo foi precursor da DFT.

2.4.4 Os Teoremas de Hohenberg – Kohn

O formalismo DFT só foi estabelecido a partir dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn ⁶⁹ em 1964, conforme anunciados a seguir:

2.4.4.1 Primeiro Teorema de Hohenberg – Kohn

“Dada a densidade eletrônica do sistema $\rho(\mathbf{r})$, o potencial externo $v(\mathbf{r})$ é determinado univocamente”

Assim conhecendo a densidade eletrônica do sistema pode-se determinar o potencial correspondente univocamente. Isso é de extrema importância, pois garante que a densidade eletrônica é suficiente para caracterizar completamente o sistema.

Considere $\rho(\mathbf{r})$ um estado não degenerado para um sistema com N elétrons em um potencial $v_1(\mathbf{r})$, correspondente ao estado ψ_1 com energia E_1 :

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle = \int v_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_1 \rangle, \quad (28)$$

sendo \hat{H}_1 é o hamiltoniano correspondente a $v_1(\mathbf{r})$, com \hat{T} e \hat{U} operadores de energia cinética e de interação, respectivamente.

Suponha, por absurdo, que existe um segundo potencial $v_2(\mathbf{r})$, que não é equivalente a $v_1(\mathbf{r})$, ou seja, $v_1(\mathbf{r}) \neq v_2(\mathbf{r}) + \text{constante}$ e $\psi_1 \neq e^{i\theta} \psi_2$. Dessa forma:

$$E_2 = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle = \int v_2(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_2 \rangle, \quad (29)$$

Considerando que ψ_1 é não degenerado, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz ⁷⁰ pode ser aplicado:

$$\begin{aligned}
E_1 < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle &= \int v_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_2 \rangle, \\
E_1 < E_2 + \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.
\end{aligned}
\tag{30}$$

Analogicamente,

$$\begin{aligned}
E_2 < \langle \psi_1 | \hat{H}_2 | \psi_1 \rangle &= \int v_2(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_1 \rangle, \\
E_2 < E_1 + \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned}
\tag{31}$$

Somando as Equações 30 e 31, temos:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \tag{32}$$

Analisando a Equação 32, observa-se uma grande contradição, que mostra que a suposição de que para o mesmo $\rho(\mathbf{r})$, existe um segundo potencial $v_2(\mathbf{r})$, (tal que $v_1(\mathbf{r}) \neq v_2(\mathbf{r}) + \text{constante}$) é absurda, ou seja, $\rho(\mathbf{r})$ e $v_2(\mathbf{r})$ são determinados univocamente. Isto significa que existe apenas um único potencial que nos leva a densidade eletrônica do estado fundamental. Inversamente se encontrarmos a densidade do estado fundamental pode se obter o potencial externo e assim os observáveis do sistema. Logo, podemos esquematizar estas conclusões na seguinte situação:

$$\rho_0(\mathbf{r}) \rightarrow v(\mathbf{r}) \rightarrow \text{Observáveis.} \tag{33}$$

2.4.4.2 Segundo Teorema de Hohenberg – Kohn

“Seja um sistema de densidade $\rho(\mathbf{r})$ no estado fundamental e $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ uma aproximação arbitrária de $\rho(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. Seja $E[\tilde{\rho}]$ a energia correspondente a $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ e $E[\rho]$ a energia correspondente a $\rho(\mathbf{r})$. Então:

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (34)$$

Sendo E_0 a energia do estado fundamental do sistema.”

A Equação 34 é o princípio variacional para o funcional de energia. Portanto, a densidade eletrônica real é aquela que minimiza este funcional. Desta forma, a energia é um funcional da densidade que atinge o mínimo quando a densidade adotada corresponde à densidade eletrônica do sistema. Segue a prova deste teorema.

Como foi mostrado anteriormente no primeiro teorema de Hohenberg-Kohn a densidade $\rho(\mathbf{r})$ está associada a um potencial $v(\mathbf{r})$ e a um hamiltoniano \hat{H} , assim como uma densidade arbitrária $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ está associada a um potencial $\tilde{v}(\mathbf{r})$ e um hamiltoniano \tilde{H} . Da mesma forma, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ é associada a uma função de onda ψ e a densidade $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ está associada a $\tilde{\psi}$. Substituindo a densidade arbitrária $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ no hamiltoniano (\hat{H}) , obtém-se:

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = \int v(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \tilde{\psi} | \hat{T} + \hat{U} | \tilde{\psi} \rangle. \quad (35)$$

Aplicando o princípio de Rayleigh-Ritz, pode-se afirmar:

$$\int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \tilde{\psi} | \hat{T} + \hat{U} | \tilde{\psi} \rangle \geq \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle, \quad (36)$$

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0.$$

Então, esse segundo teorema diz que o estado de menor energia corresponde à densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, e qualquer aproximação $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ aplicado ao funcional de energia, provocará um resultado maior, que o esperado, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]$.

No entanto, o formalismo de Hohenberg e Kohn só é válida para sistemas não-degenerados. Mesmo havendo muitas evidências, existia a dúvida quanto à validade desses teoremas para sistemas degenerados. Essa dúvida foi resolvida nos trabalhos de Capelle e colaboradores⁷⁰, onde mostraram que esses teoremas eram estendidos para sistemas degenerados.

Esses teoremas mostraram que a densidade eletrônica era suficiente para descrever um sistema, mas não mostravam como calcular a energia do sistema. Neste contexto surge o esquema de Kohn-Sham (KS), nesta nova abordagem temos um esquema mais interativo e eficiente.

2.4.5 Esquema de Kohn-Sham

Em 1965 Kohn e Sham ⁷¹ resolveram o problema prático para se obter a energia do estado fundamental E_0 a partir da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Eles propuseram um conjunto de equação, conhecidas como equação de Kohn-Sham, nos quais há uma substituição de um sistema de partículas interagentes por um sistema de partículas não interagentes submetidas a um potencial arbitrário, que produz as condições do sistema interagente. Essa alteração é feita considerando o fato que em ambos os sistemas interagentes ou não, a densidade eletrônica não muda, garantindo a simplicidade da solução para um sistema não-interagente.

Sabendo que o funcional da densidade para energia eletrônica total contém basicamente três termos: a energia cinética ($T[\rho]$), a interação ($U[\rho]$), e o potencial ($V[\rho]$),

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U[\rho] \quad (37)$$

podemos obter o esquema de Kohn-Sham.

Primeiramente a energia cinética pode ser dividida em dois termos: de partículas independentes $T_s[\rho]$ e de correlação $T_c[\rho]$. O funcional de energia cinética de partícula independente $T_s[\rho]$ é dado por:

$$T_s[\rho] = T_s(\psi_i(\mathbf{r})) = \frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d^3r, \quad (38)$$

onde a função de onda total ψ é trocada pela função de onda de cada partícula ϕ_i , visto que se trata da energia cinética de um sistema de partículas independentes, uma aproximação bastante razoável uma vez que a função de onda total é muito

complexa e agrega efeitos de muitos corpos. Em contra partida, a energia cinética de correlação, que equivale a diferença entre energia cinética total e $T_s[\rho]$ é dada por:

$$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]. \quad (39)$$

A energia de interação, U , que corresponde a soma das interações elétron-elétron, tem como parte principal a energia de Hartree, denotada por $U_H[\rho]$,

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (40)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica na posição \mathbf{r} . Essa expressão, fornece a energia de interação eletrostática clássica entre os elétrons, ou seja, a interação entre cada elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. A diferença decorrente da substituição de U por U_H , é denotada por U_{xc} , e dada por:

$$U_{xc}[\rho] = U[\rho] - U_H[\rho]. \quad (41)$$

Assim podemos reescrever o funcional (Equação 37) como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (42)$$

onde $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação, que corresponde a diferença de energia decorrente da substituição de $T[\rho]$ por $T_s[\rho]$ e de $U[\rho]$ por $U_H[\rho]$, ou seja:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (U[\rho] - U_H[\rho]) = T_c[\rho] + U_{xc}[\rho]. \quad (43)$$

A energia de troca e correlação envolve toda a diferença decorrente da substituição do sistema interagente por um sistema não interagente. Em geral escreve $E_{xc}[\rho] = E_x + E_c$ sendo E_x a energia de troca e E_c a energia de correlação.

Levando em consideração os princípios da DFT, tomaremos o mínimo da Equação 42, com relação a densidade $\rho(\mathbf{r})$:

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial V[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial U_H[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (44)$$

e

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + v[\rho, \mathbf{r}] + v_H[\rho, \mathbf{r}] + v_{xc}[\rho, \mathbf{r}] = 0, \quad (45)$$

onde $v[\rho, \mathbf{r}] = \partial V[\rho] / \partial \rho(\mathbf{r})$ é o potencial produzido pelos núcleos dos átomos do sistema, $v_H[\rho, \mathbf{r}] = \partial U_H[\rho] / \partial \rho(\mathbf{r})$ é o potencial de Hartree e $v_{xc}[\rho, \mathbf{r}] = \partial E_{xc}[\rho] / \partial \rho(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação.

Para um sistema não interagente (composto por partículas independentes), de densidade eletrônica é dada por ρ_s . Nesse caso, só há a energia cinética de cada partícula T_s e não há o termo de interação em U . Então:

$$E_s[\rho_s] = T_s[\rho_s] + V[\rho_s]. \quad (46)$$

Minimizaremos também a Equação 46 assim como na Equação 44.

$$\frac{\partial E_s[\rho]}{\partial \rho_s(\mathbf{r})} = \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho_s(\mathbf{r})} + \frac{\partial V_s[\rho]}{\partial \rho_s(\mathbf{r})} = 0 \quad (47)$$

e

$$\frac{\partial E_s[\rho_s]}{\partial \rho_s(\mathbf{r})} = \frac{\partial T_s[\rho_s]}{\partial \rho_s(\mathbf{r})} + v_s[\rho_s, \mathbf{r}] = 0. \quad (48)$$

Com $v_s[\rho_s, \mathbf{r}] = \partial V[\rho_s] / \partial \rho_s(\mathbf{r})$ sendo o potencial arbitrário, escolhido de maneira conveniente, de forma a reproduzir, no esquema Kohn-Sham, o sistema interagente.

Kohn e Sham usaram o potencial $v_s(\mathbf{r})$ arbitrário, em sistemas interagentes, com o objetivo de determinar a densidade do estado fundamental do estado interagente. Em ambos os sistemas, a densidade eletrônica é a mesma, ou seja, $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$. Comparado as Equações 45 e 48 temos:

$$v_s[\rho, \mathbf{r}] = v(\mathbf{r}) + v_H[\rho, \mathbf{r}] + v_{xc}[\rho, \mathbf{r}]. \quad (49)$$

A Equação 49 calcula o potencial que deve ser escolhido para um sistema não-interagente reproduza o sistema interagente.

O sistema não-interagente pode ser resolvido facilmente, pois é um sistema de partículas independentes. Resolvendo a equação de Schrödinger correspondente para cada partícula:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s[\rho, \mathbf{r}] \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (50)$$

Onde a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ é obtida por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i|^2, \quad (51)$$

com f_i é a ocupação do i -ésimo orbital, portanto pode ter valor de 0 ou 1.

Sintetizando, o esquema de KS consiste na seguinte rotina: inicialmente é atribuído um valor inicial arbitrário para a densidade eletrônica, que determina o potencial arbitrário, que por sua vez determina um autovalor da energia e os correspondentes autoestados que geram uma nova densidade eletrônica. Por sua vez essa densidade eletrônica entra no processo como um novo valor inicial determinando um novo valor de potencial e assim sucessivamente, até que após um determinado número de iterações, os autovalores de energia e de densidade eletrônica convergem para seus respectivos valores estacionários⁷².

2.4.6 Aproximação para energia de Troca e Correlação

O formalismo apresentado por KS para tornar aplicável a Teoria do Funcional de Densidade era uma opção bastante robusta, entretanto, havia uma grande lacuna inerente ao termo de energia de troca e correlação, $(E_{xc}[\rho])$. Desta forma para tornar solúvel as equações de KS era necessário propor equações empíricas para este termo. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo está a Aproximação da Densidade Local (LDA) que se baseia na representação do

potencial de troca e correlação com caráter local, ou seja, considera que a densidade eletrônica possui pouca dependência somente com a posição.

Entretanto, estes métodos não foram suficientes para descrever sistemas moleculares com uma precisão química quantitativa. Para contornar estes problemas foram desenvolvidos os funcionais híbridos que combinam as Aproximações de Gradiente Generalizado para a parte da correlação e os termos de HF para a parcela de troca, entretanto, tal procedimento implica na adoção de parâmetros empíricos para cada termo, como é o caso do B3LYP, um dos funcionais mais bem sucedidos da atualidade⁷³.

CAPITULO 3 – DETALHES COMPUTACIONAIS

3.1 Coordenadas de Reação

Para o estudo de mecanismos de reações químicas é necessário, primeiramente, que se faça uma definição das coordenadas de reação. As coordenadas de Jacobi são comumente usadas para descrever sistemas reacionais. A Figura 9 mostra essa possibilidade para sistemas de quatro átomos.

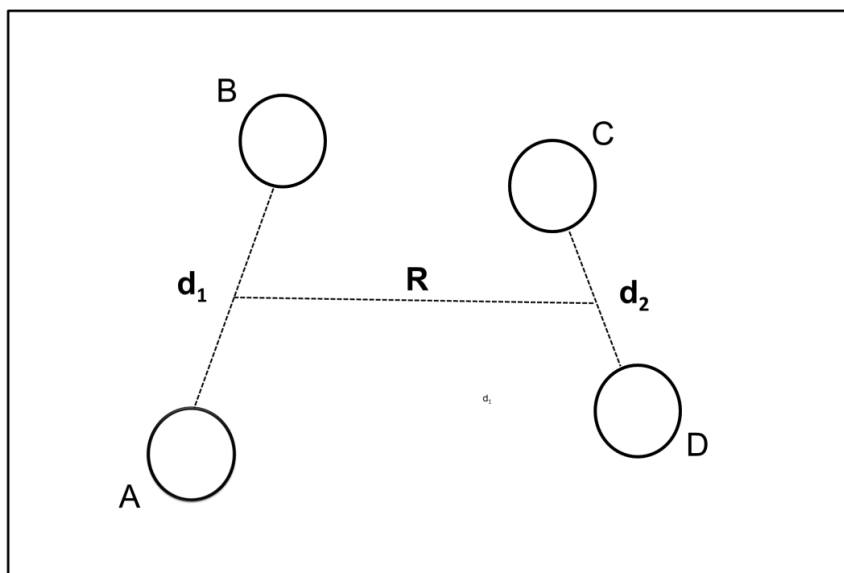


Figura 9: Representação das coordenadas de Jacobi comumente usada para sistemas de quatro átomos.

Na Figura 9, \mathbf{d}_1 e \mathbf{d}_2 são os vetores de posição da interação diatômica e \mathbf{R} é o vetor posição dos dois centros de massa AB e CD.

Usando como base as coordenadas de Jacobi, foram definidas as coordenadas R e ν , onde:

$$R = d_{OBr} \quad (52)$$

e

$$v = d_{HBr} - d_{OH} \quad (53)$$

Estas coordenadas podem ser observadas na Figura 10.

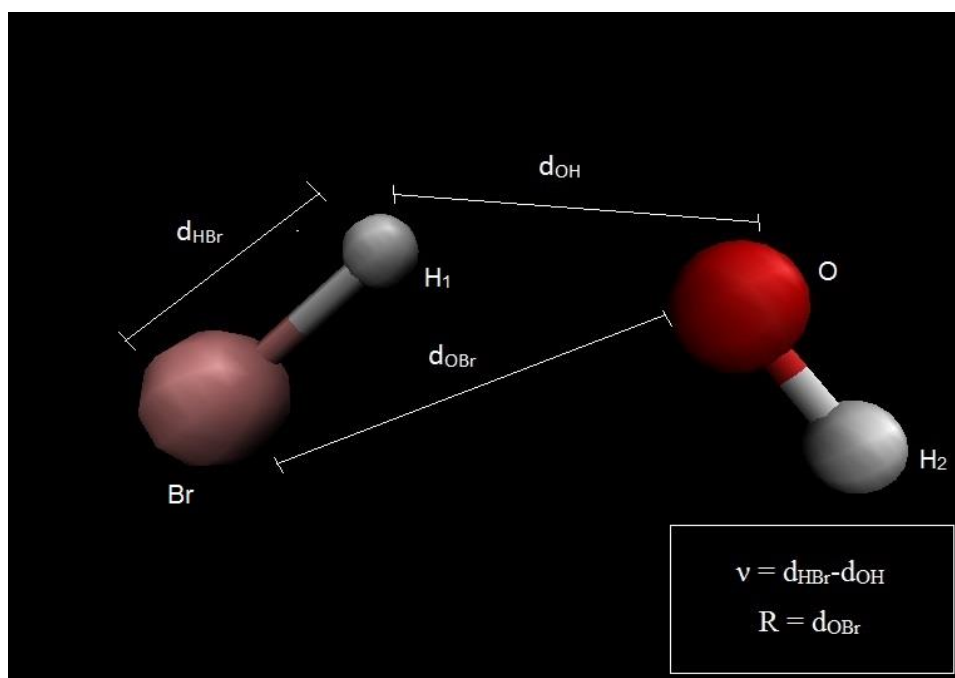


Figura 10: Coordenadas definidas para o estudo da reação $OH + HBr$, em que $v = d_{HBr} - d_{OH}$ e $R = d_{OBr}$.

Assumindo que átomo de bromo e o átomo de oxigênio são muito mais pesados que o átomo de hidrogênio, o centro de massa da molécula de HBr está muito próximo de Bromo e no radical OH estará muito próximo de O . Portanto, afim de uma simplificação, foi considerado que a coordenada R é dada pela distância entre os átomos de Bromo e Oxigênio.

A coordenada v mostrará se, durante a reação, houve a transferência do hidrogênio do HBr para o radical hidroxil. Como pode ser visto na Equação 53, v é definido como a distância entre H_1-Br menos a distância $O-H_1$ e, portanto, quando v for maior que zero a distância H_1-Br é maior que a distância $O-H_1$, a qual corresponde a configuração de produtos, quando v for menor que zero teremos que a distância $O-H_1$ é maior que a distância H_1-Br e a configuração dos reagentes é observada.

3.2 Procedimento Computacional

Para um melhor entendimento do mecanismo da reação entre o radical hidroxil e o brometo de hidrogênio torna-se necessário a escolha de um método que considere alguns fenômenos quânticos, como, por exemplo, a formação e quebra de ligações químicas. Considerando este fato optamos, neste trabalho, pela dinâmica molecular quântica.

Atualmente, um número muito grande de trabalhos tem sido realizado utilizando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, uma vez que possui um custo computacional baixo. Testes preliminares foram feitos utilizando a CPMD, no entanto, não foi possível controlar a adiabaticidade do sistema. A alternativa encontrada foi a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer que mesmo demandando maior custo computacional, mostrou ser o melhor método, uma vez que a minimização dos orbitais de KS é feita a cada novo passo da dinâmica. Resolvendo o problema do controle da adiabaticidade do sistema e, diferentemente do procedimento DMCP, não tem a necessidade de ajustar parâmetros para a dinâmica (a exemplo da massa fictícia dos elétrons).

Para a realização das simulações foram elaboradas caixas cúbicas de 10 Å de aresta, obedecendo às condições periódicas de contorno. Dentro da caixa foram colocados uma molécula de *HBr* e um radical *OH*. As dinâmicas foram feitas para um total de 24 configurações iniciais em baixas e altas energias. As distâncias entre o átomo de Bromo e o átomo de Oxigênio (*R*), entre hidrogênio H_1 e o Oxigênio (d_{H_1-O}), e os ângulo H_1-O-H_2 e $Br-H_1-O$ foram diferentes para cada configuração. As características de cada uma das configurações iniciais podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2: Dados Geométricos das 24 configurações iniciais

Configuração inicial	H ₁ -O-H ₂	Br-H ₁ -O	R	d_{H_1-O}	H ₂ -O-H ₁ -Br
1	34,64	124,63	4,25	3,23	-17,92
2	138,52	126,39	3,35	2,26	9,32
3	21,87	97,50	2,99	2,41	-42,23
4	34,71	124,58	4,25	3,23	-17,83
5	138,51	126,36	3,96	2,90	9,28
6	149,96	114,74	2,75	1,79	12,24
7	148,00	116,74	2,60	1,58	11,54
8	69,45	16,49	2,50	3,88	154,67
9	69,46	15,07	2,00	3,38	167,97
10	76,94	50,24	2,00	2,59	60,85
11	110,15	141,65	3,00	1,70	121,84
12	138,62	22,49	2,50	3,79	97,66
13	147,97	12,44	2,00	3,41	173,26
14	37,08	116,05	3,00	2,05	44,89
15	58,08	17,59	3,00	4,37	-106,27
16	90,04	76,36	3,00	1,89	53,30
17	55,31	21,04	3,00	4,33	99,06
18	35,12	140,26	3,50	2,24	89,99
19	113,83	94,46	3,20	2,73	-121,86
20	104,54	52,23	3,20	3,88	-162,85
21	85,13	71,52	3,20	3,35	103,63
22	113,80	105,71	3,20	2,47	-69,13
23	116,97	106,64	3,87	3,18	-176,22
24	158,50	146,70	3,30	2,03	171,00

A minimização da função de onda foi realizada utilizando o funcional LDA (aproximação de densidade local), que foi escolhido devido a sua capacidade de descrever sistemas com elétrons desemparelhado, no caso, o radical hidroxil. Utilizamos o funcional PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) em conjunto com os pseudopotenciais de norma conservada de Martin-Trullar, onde os elétrons de valência são descritos por ondas planas com energia de corte fixada em 70 Ry. As simulações dos 24 sistemas foram realizadas no *ensemble* canônico (NVT), em que as temperaturas eram controladas em torno de 50 K (baixas energias) ou 500 K

(altas energias) com a ajuda do termostato de Nosé-Hoover Ultra, onde é adicionado um termostato para cada espécie. A frequência do termostato foi definida em $2200,0 \text{ cm}^{-1}$.

Foram simulados um total de 2 ps. O tamanho do passo foi fixado em $0,049638 \text{ fs}$. Para os casos onde a reação não ocorreu neste intervalo de tempo, o sistema era descartado para análise. Para a estudo dos estados de transição, foi considerado que a coordenada $v=0,2$ seria a que melhor o representaria. Essa consideração foi feita baseada nos resultados obtidos por Liu e colaboradores²⁰, no qual no estado de transição, $v = d_{\text{HBr}} - d_{\text{OH}} = 0,2 \text{ \AA}$.

As simulações de DMBO foram feitas utilizando o programa CPMD e para a visualização das trajetórias o *Software Visual Molecular Dynamics (VMD)* foi empregado, que além de visualizar a trajetória do sistema e faz algumas análises dos dados geométricos calculados.

3.3 Cálculos da Energia Livre

Para obter a energia de Gibbs partiremos da seguinte relação termodinâmica

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (54)$$

onde G é a energia de Gibbs, T a temperatura absoluta e S a entropia do sistema dada por:

$$S = K_B \ln W \quad (55)$$

onde, W é definido como o número de microestados acessíveis. Substituindo 55 em 54 e resolvendo a equação diferencial, obtemos:

$$G = -K_B T \ln W. \quad (54)$$

Temos uma equação que correlaciona energia livre e número de microestados acessíveis. O número de microestados acessíveis pode ser obtido a partir da integral da densidade de probabilidade do sistema estudado. Adequando a Equação 54 ao sistema de estudo, temos:

$$G = -K_B T \ln \left[\int P(R, \nu) dR \right]. \quad (55)$$

A Equação 55 será utilizada para se determinar o comportamento da energia de Gibbs na reação de estudo.

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros Geométricos

Foram feitas 24 dinâmicas da reação entre o radical OH e o HBr. As dinâmicas partiram com configurações iniciais diferentes, conforme a Tabela 2, utilizando baixas (50 K) e altas energias (500 K). A baixas energias, 14 configurações iniciais levaram a formação de água e Br e em altas energia essa observação foi encontrada em 17 configurações. Em todas as análises individuais das dinâmicas utilizaremos como exemplo as que partiram das configurações iniciais 2, 4 e 6. Essa escolha deve-se ao fato de que ambas apresentam características geométricas bem diferentes umas das outras e no decorrer da dinâmica e conseguem representar vários fenômenos observados como um todo e, portanto, foram tidas como os melhores exemplos.

A dinâmica da transferência do hidrogênio da molécula de HBr para o radical OH, pode ser observada através da variação das distâncias entre o átomo de hidrogênio H₁ e o átomo de Bromo da molécula HBr e a variação da distância entre este mesmo átomo de hidrogênio e o átomo de oxigênio do radical hidroxil, em função do tempo da dinâmica. Sendo assim:

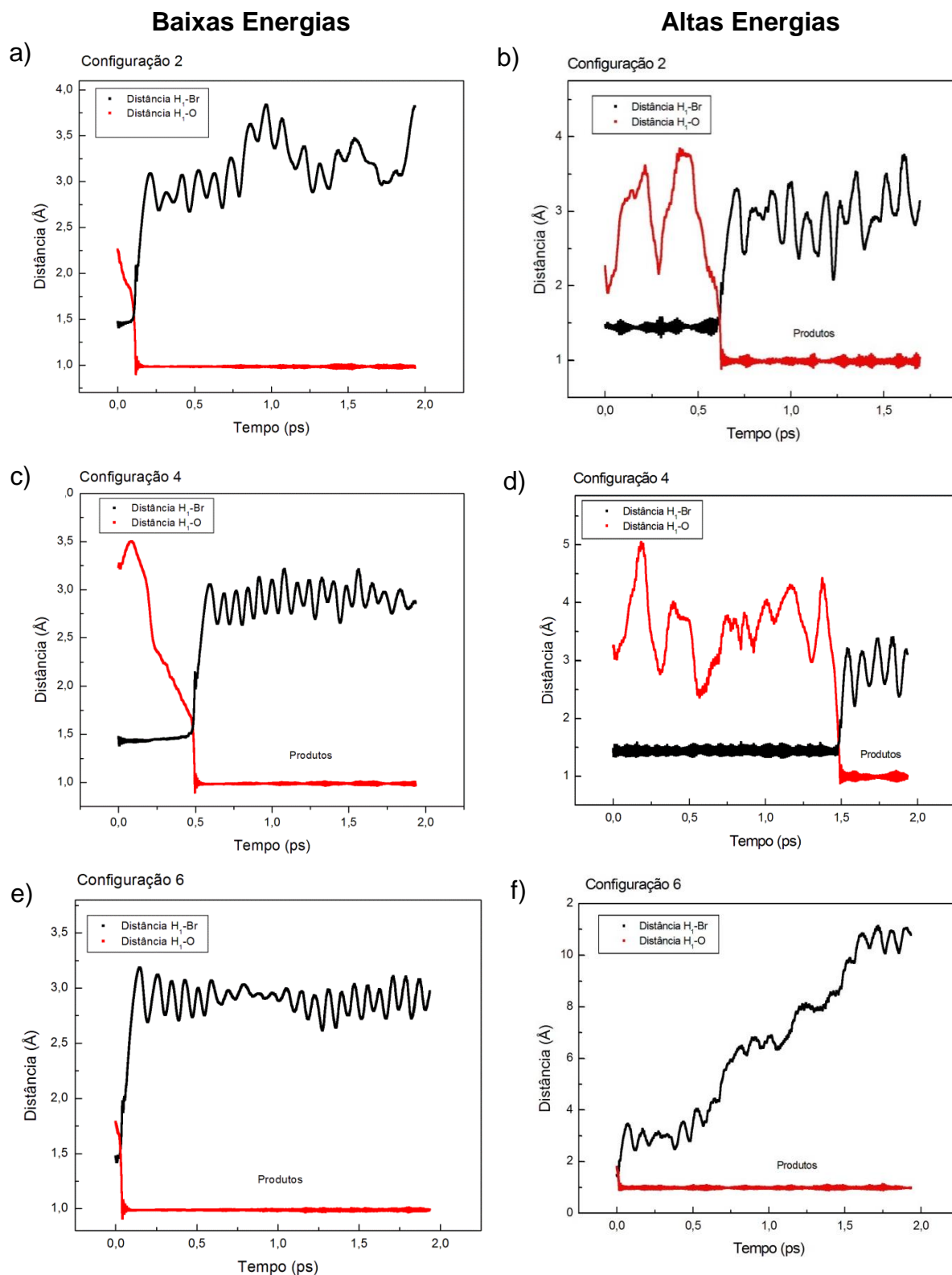


Figura 11: Variação das distâncias H₁-O e H₁-Br em função do tempo de dinâmica. a) Configuração 2 a baixas energias, b) configuração 2 a altas energias, c) configuração 4 a baixas energias, d) configuração 4 a altas energias, e) configuração 6 a baixas energias e e) configuração 6 a altas energias.

Pela análise das Figuras 11a-f, podemos observar que a distância H_1-O tende a diminuir com o passar do tempo, ou seja, as moléculas de brometo de hidrogênio e o radical hidroxil vão se aproximando até o instante em que ocorre a transferência do átomo de hidrogênio H_1 para o radical hidroxil. Depois que a reação ocorre a distância H_1-O fica aproximadamente constante, variando em torno de 1,0 Å. Já a distância H_1-Br , no começo da simulação tem uma pequena variação em torno de 1,47 Å, que é a distância intermolecular da molécula de HBr , e depois de certo tempo essa distância vai aumentando consideravelmente. No momento da transferência do átomo de hidrogênio para o radical hidroxil as distâncias H_1-Br e H_1-O possuem aproximadamente o mesmo valor e a partir deste instante é possível observar a formação da ligação $O-H$ e da quebra da ligação $H-Br$.

De modo geral, as reações a altas energias demoram mais para acontecer. Por exemplo, na configuração 2 à baixas energias a reação ocorre aproximadamente em 0,15 ps, já a altas energias a reação acontece aproximadamente em 0,75 ps. Em contra partida, se os reagentes estão muito próximos, como na configuração inicial 6, a reação ocorre quase que instantaneamente, em torno de 5 fs, e praticamente não há diferença no tempo de formação de produtos para alta e baixas energias.

4.2 Análise das Trajetórias

Através das coordenadas R e v é possível ter um perfil das trajetórias das dinâmicas. Por meio dessa análise, podemos observar a trajetórias que conectam reagentes a produtos. As principais trajetórias estão mostradas nas Figuras 12a-f.

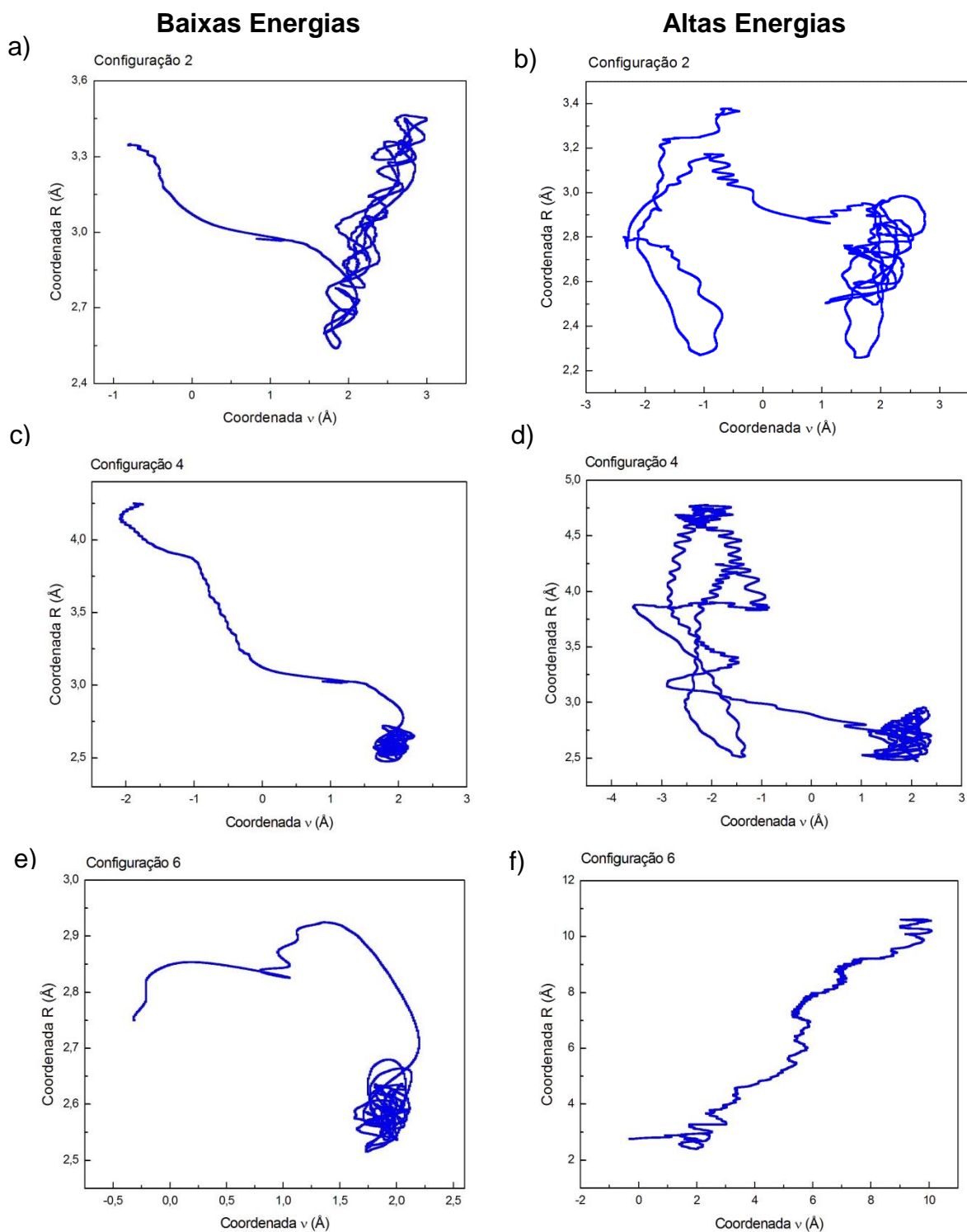


Figura 12: Relação entre as coordenadas R e v em função do tempo de dinâmica. a) Configuração 2 a baixas energias, b) configuração 2 a altas energias, c) configuração 4 a baixas energias, d) configuração 4 a altas energias, e) configuração 6 a baixas energias e e) configuração 6 a altas energias.

Avaliando as Figuras 12-a 12-c e 12-e, podemos observar que os reagentes parecem percorrer uma trajetória a favor da formação de produtos. A baixas energias, a geometria inicial dos reagentes é um fator importante para que a reação ocorra. Já, em altas energias, ou seja, nas Figuras 12-b, 12-d, os gráficos mostram que a formação de produtos não depende da geometria inicial. Isso é devido ao fato de que a reação para altas energias demora muito tempo para acontecer, ou seja, o sistema praticamente perde a memória da geometria inicial, pois, durante a dinâmica reacional os reagentes seguem uma trajetória aleatória até o momento em que apresentam um arranjo necessário para que a reação ocorra. Na configuração 6 os reagentes já estão próximos o suficiente para que a reação ocorra e portanto o fenômeno anteriormente discutido não é observado.

4.3 Análise de Todas as Trajetórias

As trajetórias em que foi possível observar a formação de água e Bromo são devido as configurações iniciais: 2, 3, 4 6, 7, 11, 14, 16, 18, 19, 20, 22, 23 e 24 . Essas 14 trajetórias que levaram à formação de produtos a baixas energias podem ser observadas na Figura 13. Como podemos analisar, as configurações partem de diferentes geometrias e seguem caminhos distintos.

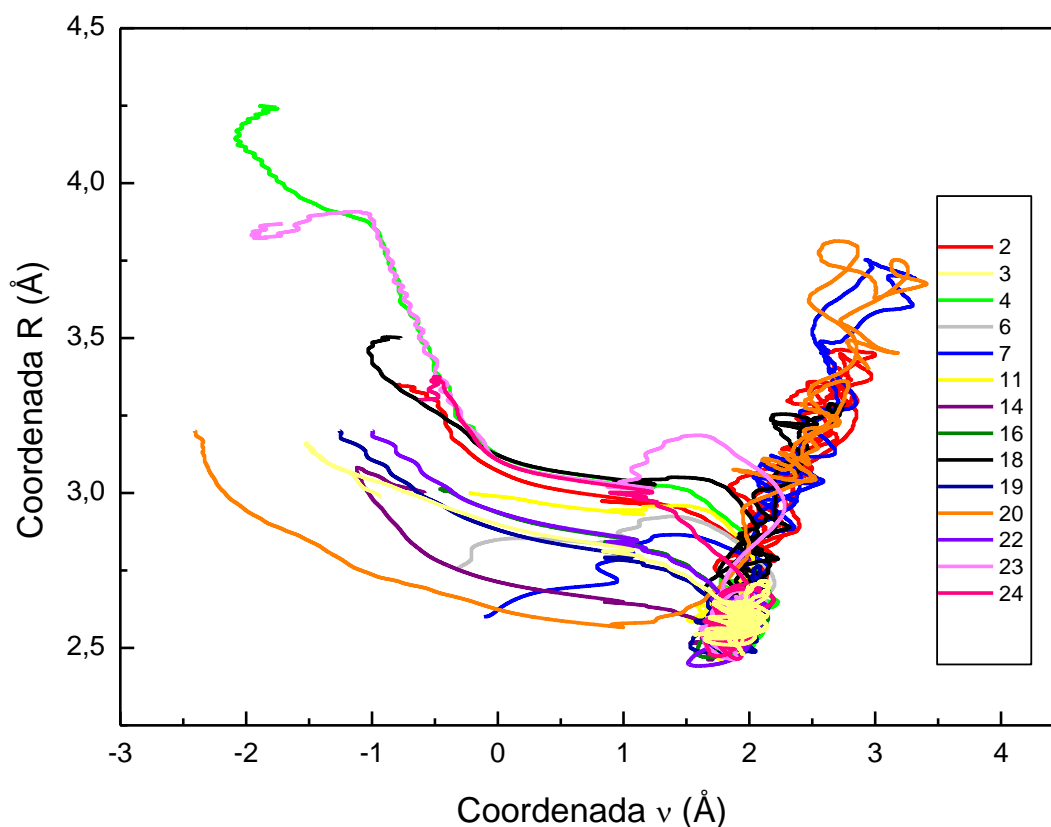


Figura 13: Trajetórias que levaram à formação de produtos a baixas energias.

O gráfico mostrado na Figura 13 indica que para baixas energias a reação de transferência do hidrogênio do HBr para o radical OH , procede por diferentes caminhos: os reagentes partem com geometrias diferentes e não passam pelo mesmo estado de transição (deve-se considerar que o estado de transição esteja próximo de $\nu=0$), além disso, na formação de produtos, podemos ver que em alguns casos, o Bromo formado tende a se afastar muito da molécula de água e em outros este comportamento não é observado.

Para altas energias a formação de produtos foi observada nas trajetórias que são devido as configurações iniciais: 2, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 22 e 24. Totalizando 17 trajetórias, que podem ser observadas na Figura 14.

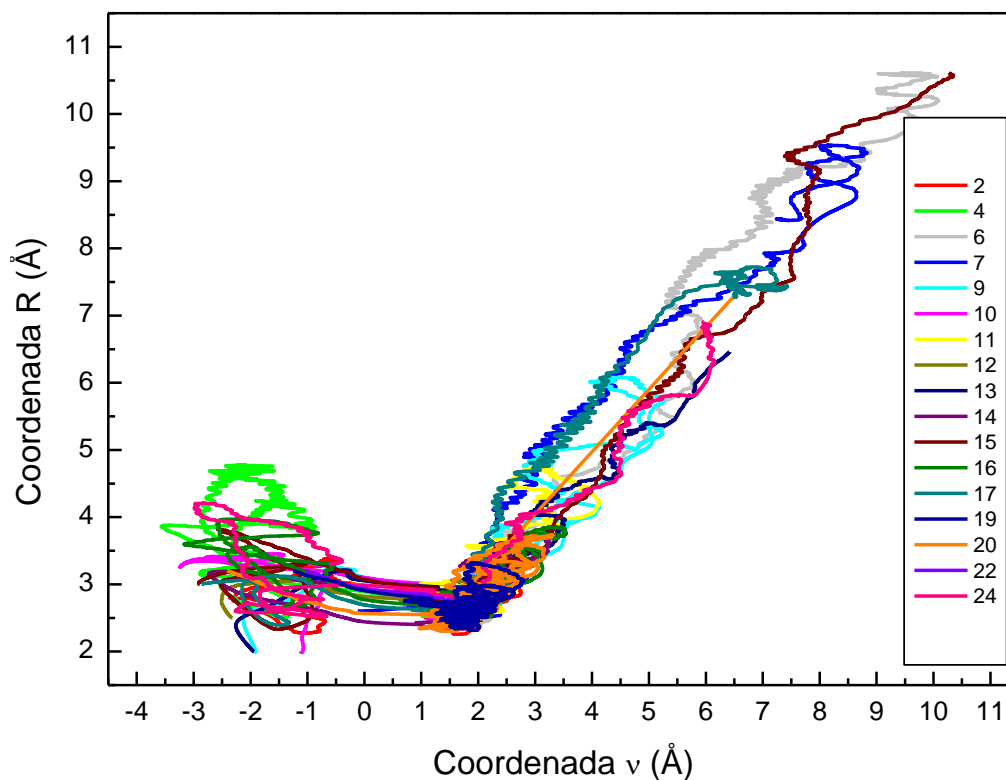


Figura 14: Trajetórias que levaram à formação de produtos as altas energias.

Quando sobrepomos todas as trajetórias a altas energias, claramente pode-se notar que os reagentes seguem trajetórias aleatórias. Não há um princípio de orientação e eles percorrem caminhos distintos até o momento em que possuem uma orientação favorável à ocorrência da reação. Quando olhamos com mais atenção, para a coordenada v próxima de zero pode-se observar que os caminhos de reação também não passam pelo mesmo estado de transição, como mostrado na Figura 15.

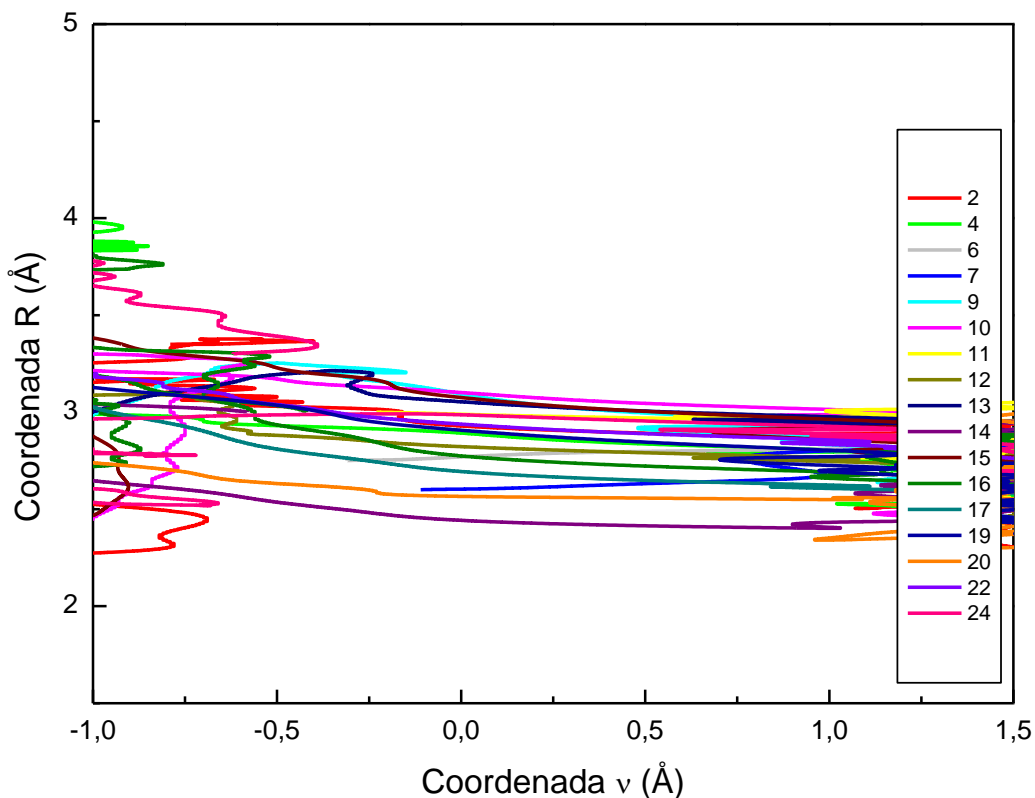


Figura 15: Trajetórias que levaram à formação de produtos a altas energias, para $-1 \leq v \leq 1,2$.

4.4 Trajetórias em Relação ao Ângulo H_2-O-H_1

Trajetórias que levam em consideração a evolução de ângulos são muito importantes para compreender mecanismos de reações. Através da sua análise podemos observar com que ângulo a reação ocorre e se há a possibilidade processos que contabilizem a orientação de reagentes.

Levando em consideração a evolução do ângulo H_2-O-H_1 , tomaremos como exemplo as trajetórias para dinâmicas que partiram das configurações 2, 4 e 6.

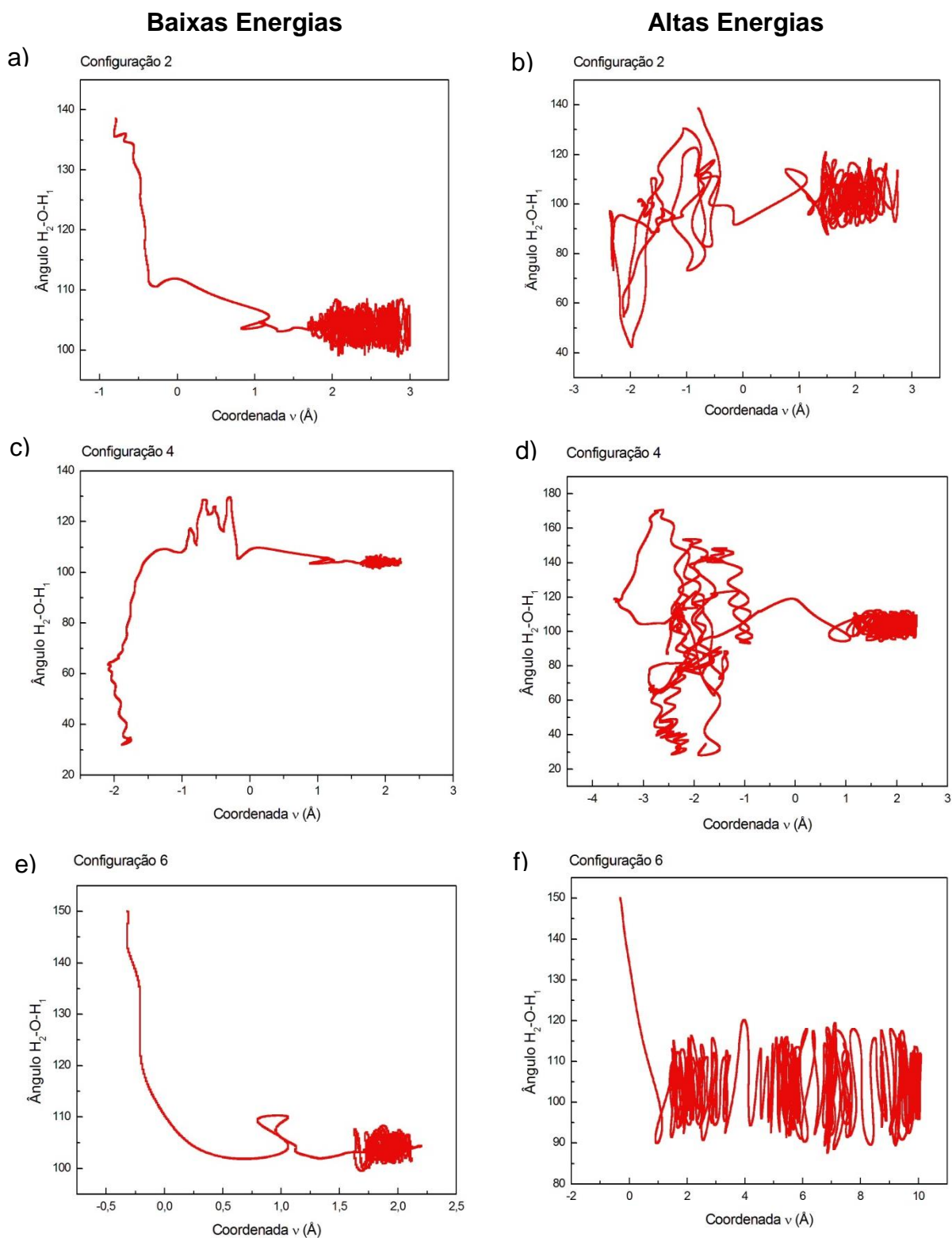


Figura 16: Relação entre a coordenadas v e o ângulo H_2-O-H_1 em função do tempo de dinâmica. a) Configuração 2 a baixas energias, b) configuração 2 a altas energias, c) configuração 4 a baixas energias, d) configuração 4 a altas energias, e) configuração 6 a baixas energias e e) configuração 6 a altas energias.

A Figura 16 apresenta as trajetórias das dinâmicas para a reação $OH + HBr$, em relação a coordenada v e a coordenada do ângulo H_2-O-H_1 . Pela análise das figuras podemos ver como esse ângulo varia no decorrer da reação e qual o valor desse ângulo no momento da abstração do hidrogênio. Como podemos notar nas Figuras 17 e 18, o ângulo H_2-O-H_1 , no momento da reação é aproximadamente 110° . Novamente podemos observar que para altas energias a configuração inicial é perdida no momento da reação.

Os gráficos com todas as trajetórias que levaram a formação de água e bromo estão mostrados nos gráficos das Figuras 17 e 18, para baixa e altas energias, respectivamente, para o ângulo H_2-O-H_1 .

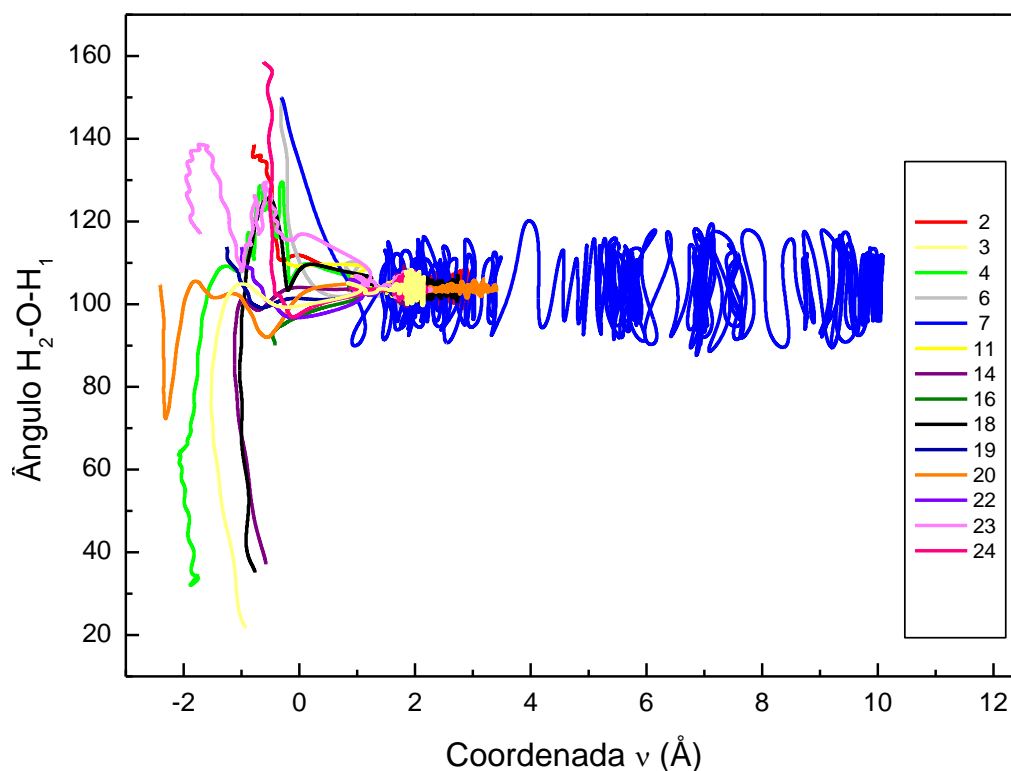


Figura 17: Trajetória para todas as dinâmicas que levaram a formação de produtos, em relação à coordenada v , em Angstrom, e a variação do ângulo H_2-O-H_1 , em graus, para baixas energias.

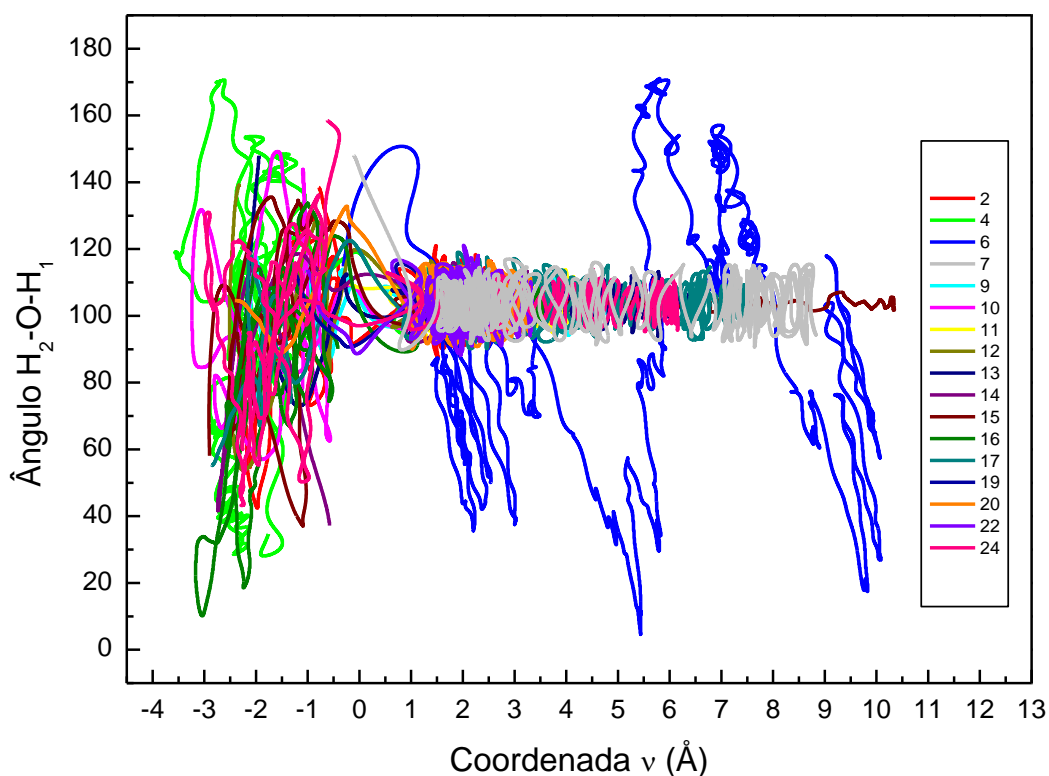


Figura 18: Trajetória para todas as dinâmicas que converteram a formação de produtos, em relação à coordenada ν , em Angstrom, e o variação do ângulo $\text{H}_2\text{-O-H}_1$, em graus, para altas energias.

Fazendo uma comparação entre as trajetórias para baixas e altas energias, novamente podemos chegar a conclusão de que os processos a baixas energias seguem um processo de orientação e em altas energias esse processo é totalmente aleatório. Uma rápida análise descritiva dos ângulos próximos ao estado de transição, $\nu = 0,2$ podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3: Análise descritiva do ângulo $\text{H}_2\text{-O-H}_1$ no estado de transição, para $\nu = 0,2$, para baixas energias e Altas Energias.

	Ângulo $\text{H}_2\text{-O-H}_1$			
	Menor valor	Maior valor	Média	Desvio Padrão
Baixas energias	97,01	124,94	107,01	7,95
Altas energias	92,34	143,45	109,23	14,38

Essa análise descritiva nos mostra que próximo do estado de transição, a altas energias, o ângulo H_2-O-H_1 , tem uma maior variação entre as trajetórias quando comparado com os resultados obtidos a baixas energias. O desvio padrão desse ângulo é $14,37^\circ$ para altas energias e de $7,95^\circ$ para baixas energias. Comparando a média desses ângulos com os resultados obtidos por Liu e colaboradores ²⁰ podemos ver que os resultados que foram obtidos neste trabalho estão em perfeito acordo com os resultados obtidos por eles, conforme pode ser visto na Figura 2.

4.5 Trajetórias em Relação ao Ângulo Br-H₁-O

Essa trajetória mostra a variação do ângulo Br-H₁-O com a coordenada v . As principais trajetórias podem ser observadas na Figura 19.

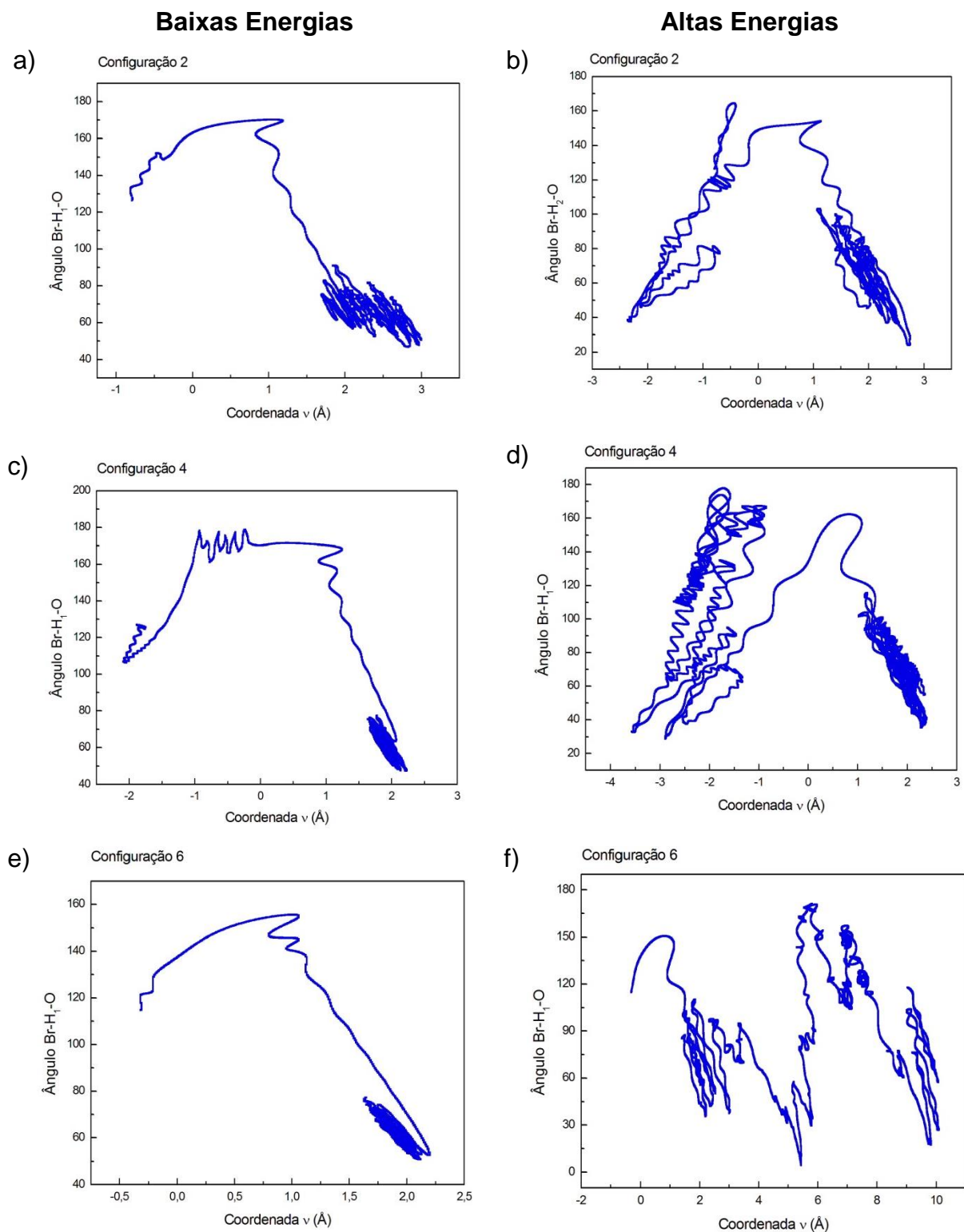


Figura 19: Evolução do ângulo Br-H1-O em função da coordenada v. a) configuração 2 a baixas energias , b) configuração 2 a altas energias, c) configuração 4 a baixas energias, d) configuração 4 a altas energias, e) configuração 6 a baixas energias , e) configuração 6 a altas energias.

Essa trajetória mostra a variação do ângulo Br-H₁-O em relação a coordenada v . Para baixas energias, o ângulo Br-H₁-O parece evoluir para uma orientação a favor da formação de produtos. Além disso, as trajetórias são diferentes partindo das diferentes configurações iniciais. Para trajetória partindo da configuração 2 o ângulo Br-H₁-O próximo do momento da transferência do hidrogênio é em torno de 160°, enquanto que partindo das configurações 4 e 6 o ângulo fica próximo é de 170° e 140°, respectivamente. Esse resultado explica as diferentes geometrias observadas no gráfico da trajetória R por v para baixas energias e altas energias. Já para altas energias o ângulo Br-H₁-O parece não ter uma grande variação no momento da reação.

A fim de compreender melhor como ocorre a evolução desse ângulo no sistema como um todo, foram plotadas nas Figuras 20 e 21 todas as trajetórias que levaram a formação de produtos para baixas e altas energias, respectivamente:

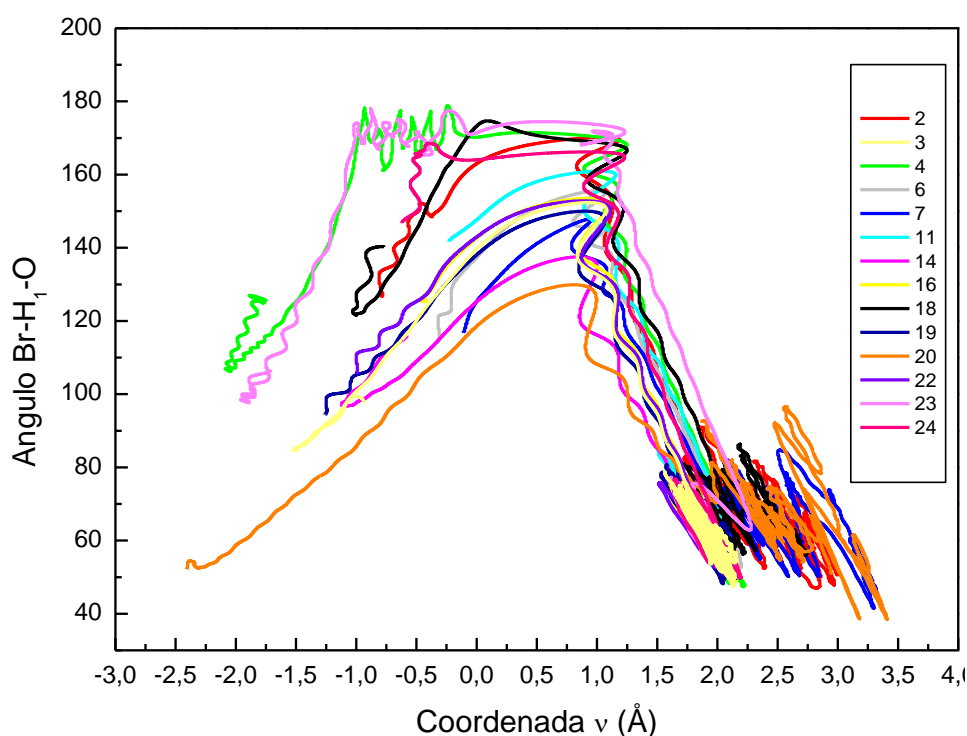


Figura 20: Evolução do ângulo Br-H₁-O em função da coordenada v para todas as trajetórias que converteram a formação de produtos a baixa energia.

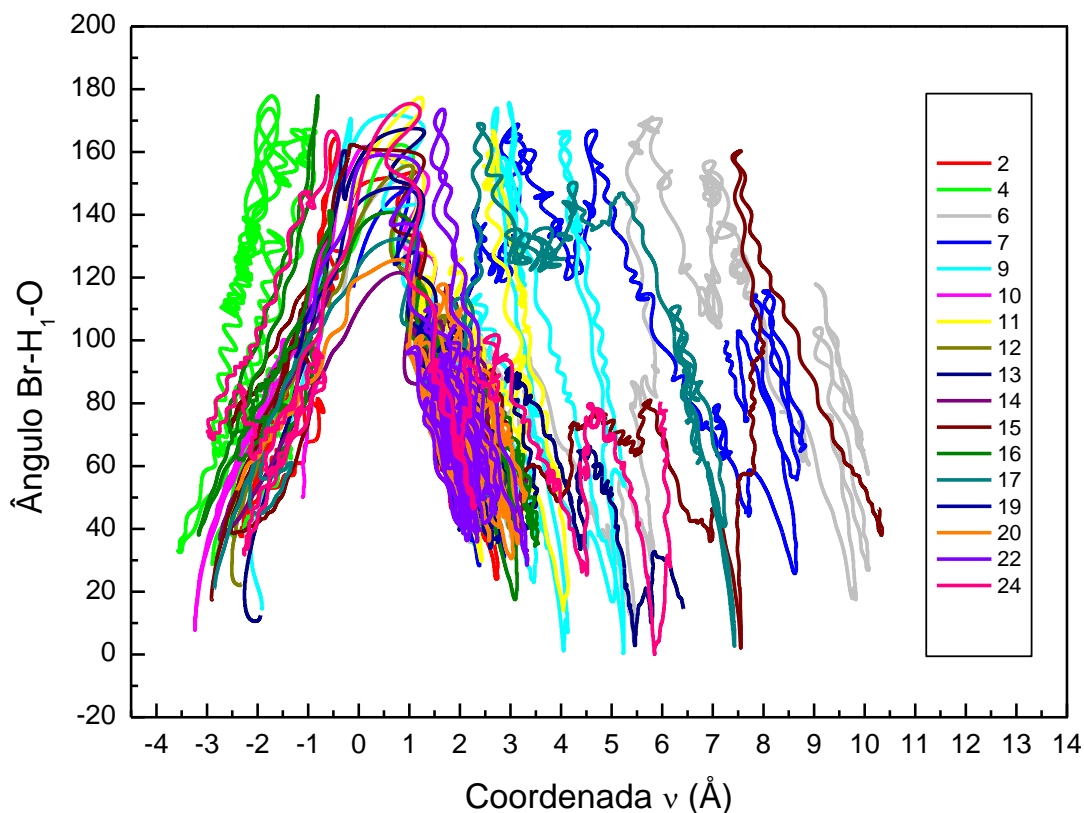


Figura 21: Evolução do ângulo Br-H₁-O em função da coordenada ν para todas as trajetórias que levaram a formação de produtos a altas energias.

Pela análise das Figuras 20 e 21 podemos ver que o ângulo Br-H₁-O tem uma grande variação entre as trajetórias, tanto a altas como para baixas energias. Um olhar mais atento nas trajetórias da Figura 20 (baixas energias) pode-se observar que as configurações iniciais 4, 23 e 24 parecem levar a formação de um intermediário, em $-1,5 \leq \nu \leq 0$, onde as trajetórias parecem não evoluírem, ficando confinada a um ângulo em torno de 170°. O mesmo não pode ser observado para as dinâmicas que ocorreram em altas energias, em nenhum dos casos parece haver a formação de intermediários. Uma simples análise descritiva dos ângulos próximos ao estado de transição, $\nu = 0,2$ podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Análise descritiva do ângulo Br-H₁-O no estado de transição, $\nu = 0,2$, para baixas e altas energias

	Ângulo Br-H ₁ -O			
	Menor valor	Maior valor	Média	Desvio Padrão
Baixas energias	123,43	173,72	150,72	15,75
Altas energias	114,99	169,56	147,06	15,51

O ângulo Br-H₁-O do estado de transição tem média e desvio padrão semelhante tanto para alta como para baixas energias. Sendo que a média encontrada fica próximo dos 150°. Através da comparação com a Figura 2, podemos ver que esse resultado está de acordo com os obtidos por Liu e colaboradores²⁰.

4.6 Trajetórias em relação ângulo Cone Reativo

Os resultados experimentais dos estudos de orientação para a reação OH + HBr feitos por Tsai e colaboradores²⁵ mostraram que o ataque pelo oxigênio do radical OH é mais favorável que o ataque do hidrogênio por um fator de $4,3 \pm 2,3$ e com base nesse resultado eles propuseram um ângulo aceitável para que a reação ocorra, que era de $117 \pm 13^\circ$, como pode ser visto pela área escura da Figura 3. Desta forma plotamos os gráficos para baixa e altas energias e analisamos se para aquelas trajetórias onde ocorreu a reação, o ângulo aceitável estava dentro de cone reativo, ou seja, no momento da reação, o ângulo suplementar de H₂-O-H₁ tem que ser menor que $117 \pm 13^\circ$.

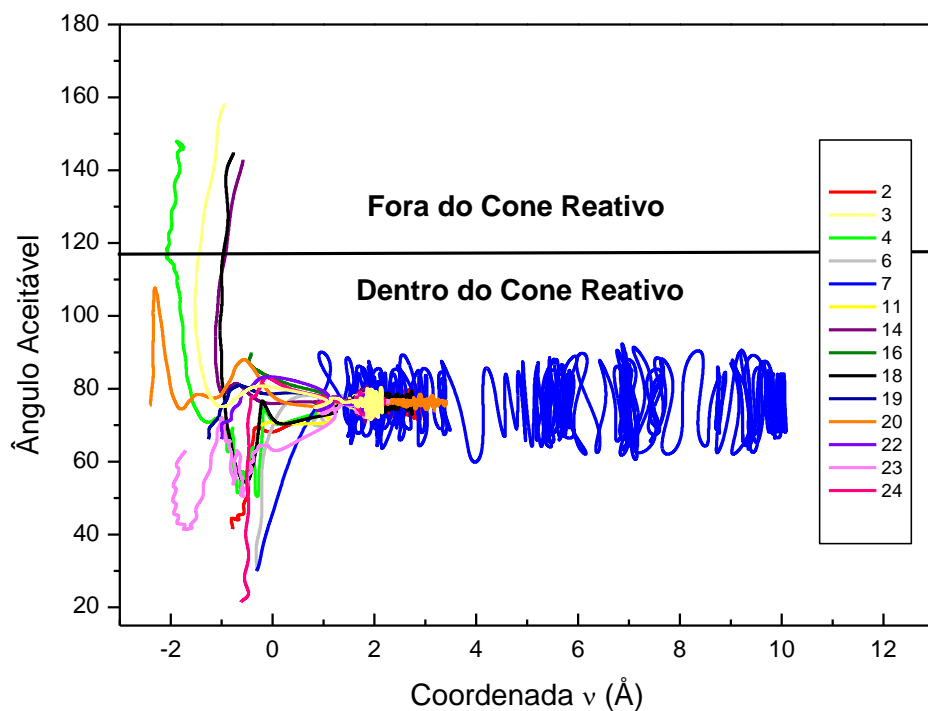


Figura 22: Evolução do ângulo aceitável em função da coordenada v para todas as trajetórias que converteram a formação de produtos a baixas energias.

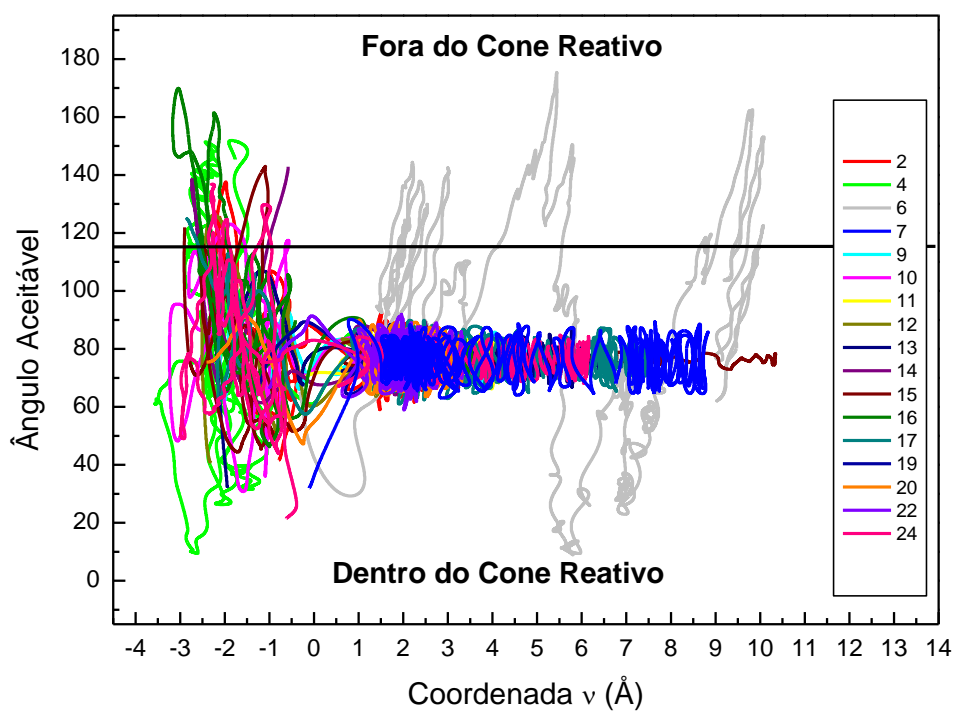


Figura 23: Evolução do ângulo aceitável em função da coordenada v para todas as trajetórias que converteram a formação de produtos a altas energias.

Os gráficos mostrados nas Figuras 22 e 23 mostram que em ambos os casos, as dinâmicas estão em completo acordo com os dados experimentais para a orientação do radical *OH* (ver Figura 3). Tanto para baixas quanto para altas energias, próximo do estado de transição, o ângulo aceitável está dentro do cone reativo. Mostrando que realmente, para que a reação ocorra, esse ângulo não pode ser maior que $117 \pm 13^\circ$.

4.7 Análise da Energia Livre do Sistema

A energia livre dos sistemas foi calculada utilizando a Equação 55. Foram usadas todas as trajetórias que levaram a formação de produtos para alta e baixas energias para determinar a densidade de probabilidade das configurações no decorrer das trajetórias. Os gráficos de energia livre para baixas e altas energias podem ser vistos nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

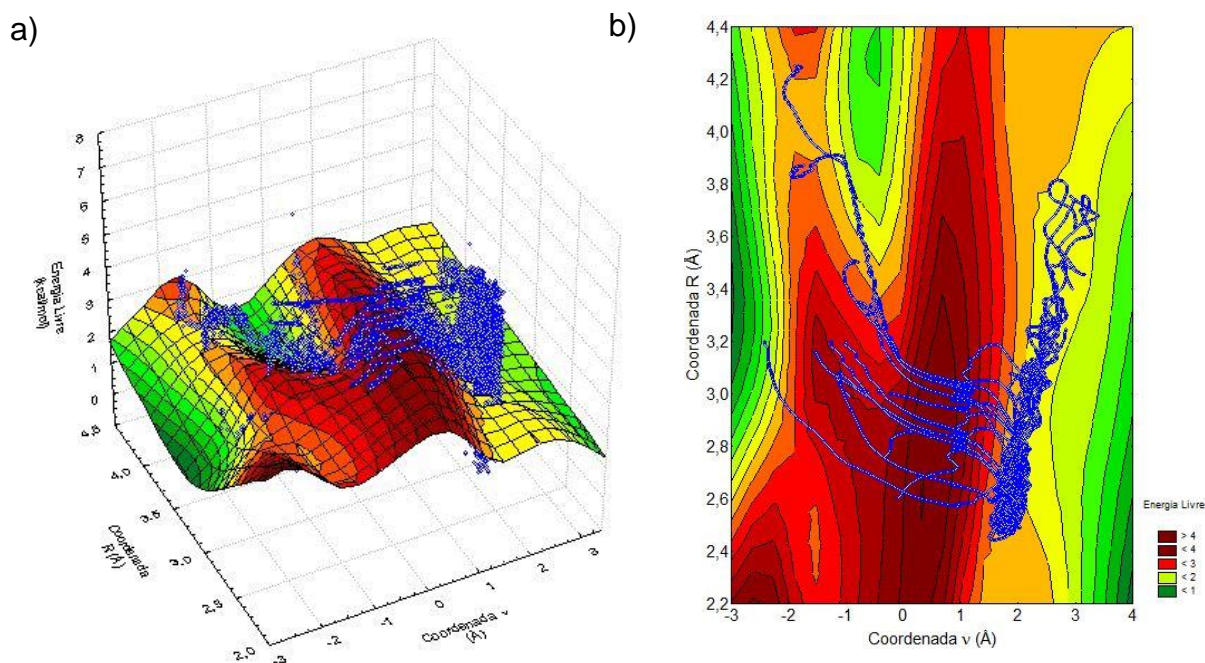


Figura 24: Perfil da energia livre para o sistema a baixas energia.

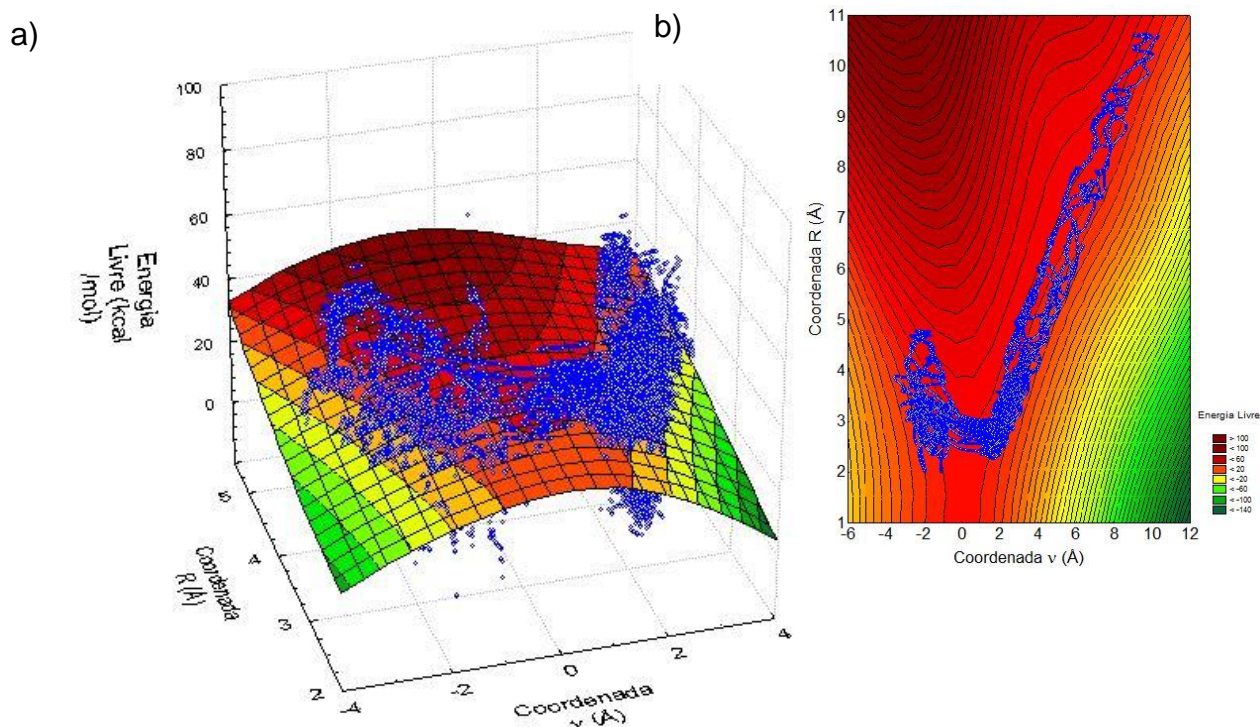


Figura 25: Perfil da energia livre para o sistema a altas energias.

O *software Statistica 7.0* foi utilizado para a construção dos gráficos. Este software faz um ajuste estatístico para regiões externas a trajetória calculada e esse ajuste pode levar a conclusões erradas e, portanto, a análise desses gráficos deve se atentar somente para as regiões próximas as trajetórias das dinâmicas.

O gráfico da Figura 24 mostra como a energia livre do sistema se comporta durante a reação a baixas energias. Como podemos ver a superfície apresenta poços de energia, sendo que algumas trajetórias passam por esses poços indicando a formação de complexos intermediários. Mas também existem aquelas trajetórias que seguem normalmente passando por uma barreira energética. Portanto vários caminhos com comportamentos energéticos diferentes são observados para o sistema com baixas energias. A fim de compreender melhor esses mecanismos, torna-se interessante uma análise individual do comportamento da energia livre para a trajetória que partiu da configuração 2 (Figura 26).

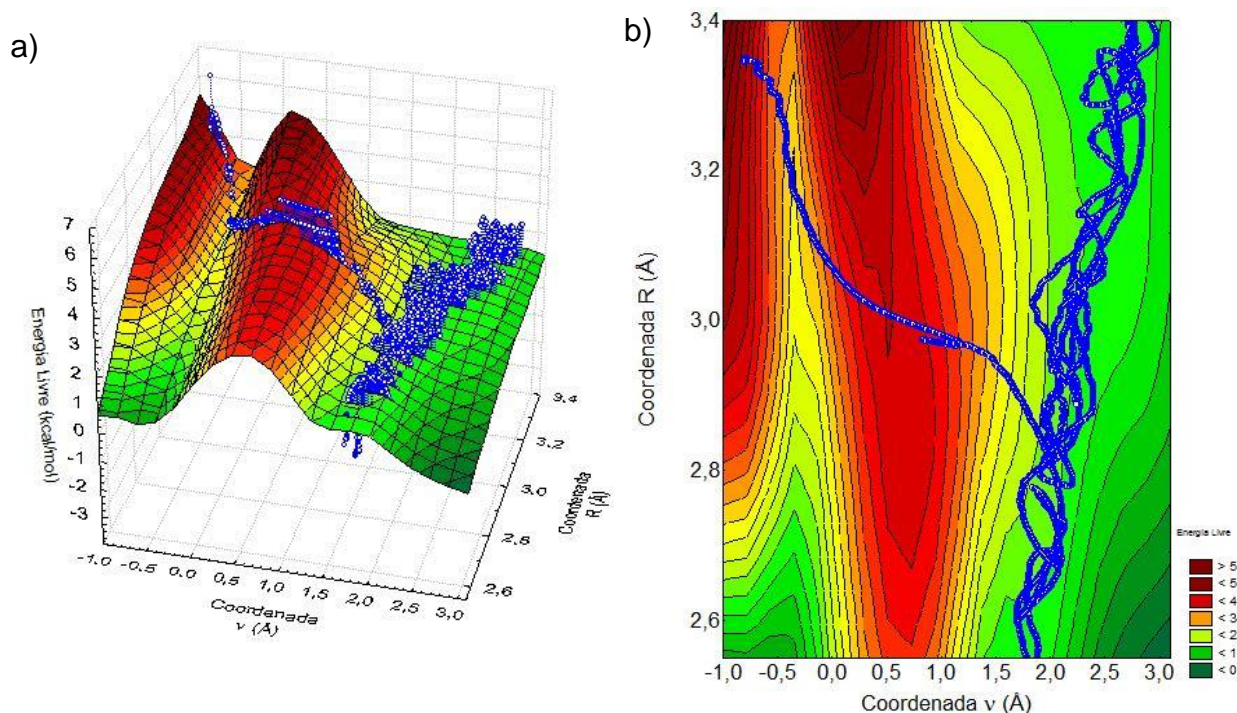


Figura 26: Perfil da energia livre para a trajetória que partiu da configuração 2 em baixas energias.

Podemos ver na Figura 26, que essa trajetória passa por um poço de energia quando $-0,5 \leq v \leq 0$, indicando a formação de complexos intermediários. Logo em seguida há a formação de um estado de transição que apresenta energia menor que os reagentes.

As trajetórias as altas energias, possuem praticamente o mesmo perfil de energia livre, em que o estado de transição tem energia maior que os reagentes. Diferentemente do sistema a baixas energias, neste processo não há formação de complexos intermediários. Esse fenômeno é explicado baseado nessa alta energia do sistema, onde as moléculas não conseguem se orientar e desfavorecem a formação do complexo.

Com base nesses resultados podemos inferir sobre o comportamento cinético da reação entre o radical hidroxil e o brometo de hidrogênio. A dependência negativa da temperatura nessa reação pode ser explicada baseada em dois fenômenos. A baixas energias foi observado que os reagentes tendem a se orientar a favor da formação de produtos e que por isso a reação ocorre em menor tempo, também analisamos que vários caminhos são viáveis para formação de água e bromo, e que

algumas dessas trajetórias passam por poços energéticos, definidos como complexos intermediários, antes de passarem pelo estado de transição.

Portanto, a maior taxa de reação observada em temperaturas baixas parece estar relacionada a esses dois fenômenos, uma vez que para altas energias os reagentes não passam por intermediários e nem tendem a se orientar para formar produtos.

5-CONCLUSÕES

Esse trabalho utilizou a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer para o estudo da reação entre o radical hidroxil e a molécula de brometo de hidrogênio, tentando mostrar a origem da energia de ativação negativa. Nossas conclusões seguem abaixo:

- ✓ As reações a baixas energias acontecem mais rápido e são altamente dependentes da orientação e da configuração inicial para que a reação ocorra. Para altas energia os gráficos mostraram que a formação de produtos não depende da orientação e da geometria inicial, seguindo configurações aleatórias;
- ✓ Pela análise do ângulo aceitável, mostramos que nossos resultados estão em completo acordo com os trabalhos experimentais de feixe molecular cruzado;
- ✓ Somente para baixas energias foi encontrado um mecanismo que se processa via abstração direta do hidrogênio por meio de formação de complexos, onde o estado de transição tem energia menor que os reagentes.
- ✓ Para altas energias, em todos os caminhos analisados, não há formação de complexos e os estados de transição tem energia maior que os reagentes;
- ✓ Mostramos que a energia de ativação negativa está baseado em dois fenômenos, ou seja, a energia de ativação negativa é consequência de problemas de orientação e formação de complexos intermediários com poço energético.

6- REFERÊNCIAS

- (1) Atkinson, R.; Baulch, D.; Cox, R.; Crowley, J.; Hampson, R.; Hynes, R.; Jenkin, M.; Rossi, M.; Troe, J. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2007**, *7*, 981.
- (2) Mozeto, A. A. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* **2001**, 41.
- (3) Battin-Leclerc, F.; Kim, I. K.; Talukdar, R. K.; Portmann, R. W.; Ravishankara, A. R.; Steckler, R.; Brown, D. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 3237.
- (4) Yang, X.; Cox, R. A.; Warwick, N. J.; Pyle, J. A.; Carver, G. D.; O'Connor, F. M.; Savage, N. H. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* **2005**, *110*.
- (5) Bedjanian, Y.; Riffault, V.; Le Bras, G.; Poulet, G. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *128*, 15.
- (6) Campuzano-Jost, P.; Crowley, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 2712.
- (7) Jaramillo, V. I.; Gougeon, S.; Le Picard, S. D.; Canosa, A.; Smith, M. A.; Rowe, B. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 339.
- (8) Smith, I. W. M.; Zellner, R. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1974**, *70*, 1045.
- (9) Jourdain, J.; Le Bras, G.; Combourieu, J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *78*, 483.
- (10) Husain, D.; Plane, J. M.; Slater, N. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 1949.
- (11) Takacs, G. A.; Glass, G. P. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77*, 1060.
- (12) Cannon, B. D.; Robertshaw, J. S.; Smith, I. W. M.; Williams, M. D. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 380.
- (13) Ravishankara, A. R.; Wine, P. H.; Wells, J. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 447.

- (14) Ravishankara, A. R.; Wine, P. H.; Langford, A. O. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 479.
- (15) Sims, I.; Smith, I.; Clary, D.; Bocherel, P.; Rowe, B. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 1748.
- (16) Atkinson, D. B.; Jaramillo, V. I.; Smith, M. A. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 3356.
- (17) Clary, D. C.; Stoecklin, T. S.; Wickham, A. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2185.
- (18) Nizamov, B.; Setser, D.; Wang, H.; Peslherbe, G.; Hase, W. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 9897.
- (19) Clary, D. C.; Nyman, G.; Hernandez, R. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 3704.
- (20) Liu, J. Y.; Li, Z. S.; Dai, Z. W.; Huang, X. R.; Sun, C. C. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7707.
- (21) Fonseca, A. A.; Campinho, M. A.; Arbila, G. *Química Nova* **1996**, *19*, 361.
- (22) Tomasoni, M.; Tomasoni, K. R.
- (23) Wilson, W.; O'donovan, J.; Fristrom, R. In *Symposium (International) on combustion*; Elsevier: 1969; Vol. 12, p 929.
- (24) Che, D. C.; Matsuo, T.; Yano, Y.; Bonnet, L.; Kasai, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1419.
- (25) Tsai, P. Y.; Che, D. C.; Nakamura, M.; Lin, K. C.; Kasai, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2532.
- (26) Tsai, P. Y.; Che, D. C.; Nakamura, M.; Lin, K. C.; Kasai, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1419.
- (27) van't Hoff, J. H. *Études de Dynamique Chimique*; Frederik Muller: Amsterdam, 1884.
- (28) Denisov, E. T.; Sarkisov, O. M.; Likhtenshtein, G. I. *Chemical Kinetics Fundamentals and New Developments*; Elsevier: Amsterdam, 2003
- (29) Silva, V. H. C., Universidade de Brasília, 2013.
- (30) Arrhenius, S. *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226.
- (31) Arnaut, L.; Formosinho, S.; Burrows, H. *Chemical kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity*; Elsevier: Amsterdam, 2007.

- (32) Tolman, R. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 2506
- (33) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- (34) Wigner, E. Z. *Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *19*, 203.
- (35) Truhlar, D. G.; Kohen, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, *98*, 848.
- (36) Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Elango, M.; Kleijn, S.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2010**, *498*, 209.
- (37) Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Aguilar, A.; Lucas, J. M. *Chemical Physics* **2011**.
- (38) Benson, S. W.; Dobis, O. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5175.
- (39) Seakins, P. W.; Pilling, M. J.; Niiranen, J. T.; Gutman, D.; Krasnoperov, L. N. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 9847.
- (40) Seetula, J. A.; Russell, J. J.; Gutman, D. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 1347.
- (41) Timonen, R. S.; Seetula, J. A.; Gutman, D. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 3005.
- (42) Timonen, R. S.; Gutman, D. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 2987.
- (43) Wolfgang, R. *Accounts Chem. Res.* **1970**, *3*, 48.
- (44) Mozurkewich, M.; Benson, S. W. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 6429.
- (45) Rice, O. K.; Ramsperger, H. C. *Journal of the American Chemical Society* **1927**, *49*, 1617.
- (46) Kassel, L. S. *The Journal of Physical Chemistry* **1927**, *32*, 225.
- (47) Klippenstein, S. J. In *Comprehensive Chemical Kinetics*; Green, N. J. B., Ed.; Elsevier: 2003; Vol. Volume 39, p 55.
- (48) Kuhne, T. D. *Physical chemistry* **2013**.
- (49) Polydorides, S.; Simonson, T. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2742.
- (50) Dhibi, O.; Ltaief, A.; Zghal, S.; Bouazizi, A. *Vacuum* **2014**, *99*, 80.
- (51) Huang, J. B.; Wu, D.; Tong, H.; Li, W. M. *J. Energy Inst.* **2013**, *86*, 189.

- (52) Cetinel, H.; Kayacan, O.; Ozaydin, D. *Physica A* **2013**, 392, 4121.
- (53) Yang, W.; Zaoui, A. *Appl. Clay Sci.* **2013**, 80-81, 98.
- (54) Barski, M.; Chwal, M.; Kedziora, P. In *Advanced Materials in Machine Design*; Muc, A., Barski, M., Kedziora, P., Eds.; Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich, 2013; Vol. 542, p 11.
- (55) Zeng, Y. P.; Shi, R.; Yang, Z. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2013**, 29, 2180.
- (56) Dutta, B.; Tanaka, T.; Banerjee, A.; Chowdhury, J. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 4838.
- (57) Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *Journal Chemical Physics* **1957**, 27, 1208.
- (58) Gibson, J. B.; Goland, A. N.; Milgram, M.; Vineyard, G. H. *Physical Review*, **1960**, 120, 1229.
- (59) Namba, A. M.; Silva, V. B. d.; Silva, C. H. T. P. d. *Eclética Química* **2008**, 33, 13.
- (60) Rino, J. P.; Studart, N. *Química Nova* **2001**, 24, 838.
- (61) Freitas, L. C. G. *Química Nova* **1999**, 22, 293.
- (62) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Dover Publications* **1996**.
- (63) Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys* 1927, 389, 457.
- (64) Barnett, R. N.; Landman, U. *Physical Review B* **1993**, 48, 2081.
- (65) Steneteg, P.; Abrikosov, I. A.; Weber, V.; Niklasson, A. M. N. *Physical Review B* **2010**, 82, 075110.
- (66) Wang, S.; Bianco, R.; Hynes, J. T. *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, 965, 340.
- (67) Marx, D.; Hutter, J. *Cambridge University Press, Cambridge*, **2009**.
- (68) Cook, B. D. *New York: Oxford University Press* **1998**, 1ª edição.
- (69) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, 136, B864.
- (70) Capelle, K.; Ullrich, C. A.; Vignale, G. *Physical Review A* **2007**, 76, 012508.
- (71) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, 140, A1133.
- (72) Silva, A. R., Universidade Federal do Vale do São Francisco, 2009.

(73) Morgon, N. H.; Custodio, R. *Química Nova* **1995**, *18*, 44.