UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

RÉGIS TADEU SANTIAGO

Métodos avançados de química quântica relativística aplicados
em estudos de cinética química

São Carlos
2018

Régis Tadeu Santiago

Métodos avançados de química quântica relativística aplicados
em estudos de cinética química

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz A. Haiduke

São Carlos

2018

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos os professores que contribuíram com a minha formação.

Agradecimentos

À Deus por me iluminar ao longo desta trajetória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Haiduke, pela orientação e pelo exemplo profissional de dedicação e sucesso.

Aos meus pais por me apoiarem em todos os momentos.

À minha namorada Aline por ser minha referência de luta, amizade, determinação, fé e amor.

Ao Dr. Rafael Vichietti pelas contribuições e discussões referentes a este projeto.

Aos amigos do grupo de química quântica do IQSC, em especial ao Ronaldo, Luiz, Tiago, Natieli, Guilherme, Eriosvaldo, Gabriel, Wagner, Aldinéia, Célio, Genisson, Amanda e Estevão.

Aos familiares e amigos que me acompanham em todas as etapas: Aldo, Fátima, Ana Maria, Otávio, Felipe, Lucas, Heloísa, Rafaela e Jocimar.

À CAPES e ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado e à FAPESP pelos recursos computacionais.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

Ayrton Senna

Resumo

O uso da química computacional fornece subsídios para a interpretação dos estudos experimentais e permite fazer previsões sobre as propriedades de sistemas ainda não sintetizados. Devido aos avanços computacionais, métodos de química quântica com diferentes níveis de tratamento de estrutura eletrônica são mais facilmente encontrados. Entretanto, certas aproximações ainda são necessárias devido à grande demanda por recursos computacionais dos métodos mais avançados. Desta forma, os resultados obtidos podem não representar adequadamente as propriedades dos sistemas estudados. Para compostos contendo elementos pesados, como é o caso de muitos catalisadores, seriam necessários estudos que levem em conta os efeitos relativísticos. Desta forma, foi realizado um estudo cinético de quatro tipos de reações envolvendo sistemas contendo átomos pesados. Na determinação das geometrias otimizadas verificou-se que os efeitos relativísticos escalares são geralmente predominantes e que não há diferença significativa entre os resultados do método de dois componentes ZORA em relação ao tradicional tratamento RECP. No entanto, cálculos DKH2 não conseguiram descrever os parâmetros geométricos de compostos de platina com a mesma eficácia. Por outro lado, foi possível observar que os efeitos relativísticos são muito mais importantes para uma determinação confiável de outras propriedades relacionadas à cinética química, como as energias relativas ao longo do mecanismo de reação. Neste caso, além dos efeitos relativísticos escalares, o acoplamento spin-órbita também se torna crucial para uma descrição acurada das barreiras de ativação em compostos com elementos do sexto período em diante. Assim, recomenda-se o uso de um tratamento combinado em duas etapas para uma correta descrição dos sistemas. Em geral, a etapa de otimização de geometrias pode ser realizada em nível RECP. Entretanto, para a obtenção de valores acurados de energia por métodos relativísticos, sugere-se a utilização dos tratamentos de quatro componentes, como Dirac-Coulomb (DC), e dos formalismos exatos de dois componentes, como X2C-MMF.

Palavras-chave: Química Quântica Relativística, Efeitos relativísticos, Cinética Química, Mecanismos de reação.

Abstract

The use of computational chemistry provides support for the interpretation of experimental studies and allows making predictions about the properties of systems not yet synthesized. Quantum chemistry methods with different levels of electronic structure treatments are more easily found due to computational advances. However, some approximations are still required because of the significant demand for computational resources associated to more advanced methods. Thus, the results obtained may not adequately represent the properties of the systems studied. In the case of compounds containing heavy elements, such as many catalysts, studies that take into account the relativistic effects would be needed. Thus, a kinetic study of four reaction categories involving systems containing heavy atoms was conducted. It was noticed that the scalar relativistic effects are generally predominant and that there is not significant differences between the results from the ZORA method in relation to the traditional RECP treatment during the determination of optimized geometries. Nevertheless, the DKH2 calculations failed to describe the geometric parameters of platinum compounds with the same efficiency. On the other hand, it was possible to observe that relativistic effects are very important for a reliable determination of other properties related to chemical kinetics, such as the relative energies along the reaction mechanism. In this case, in addition to scalar relativistic effects, the spin-orbit coupling also becomes crucial for an accurate description of the activation barriers in compounds with elements from the sixth period and beyond. Therefore, a two-step combined treatment is recommended for a correct description of the systems. In general, the geometry optimization step can be performed at the RECP level. However, in order to obtain accurate energy values by relativistic methods, we suggest the use of four-component treatments such as Dirac-Coulomb (DC) and exact two-component formalisms like X2C-MMF.

Keywords: Relativistic Quantum Chemistry, Relativistic effects, Chemical Kinetics, Reaction Mechanisms.

Lista de Figuras

Figura 1 – Estruturas otimizadas para a reação A (duplete) em nível DKH2-B3LYP/def2-TZVP	37
Figura 2 – Estruturas otimizadas para a reação A (duplete) em nível ZORA-B3LYP/def2-TZVP	37
Figura 3 – Estruturas otimizadas para a reação A (duplete) em nível RECP-B3LYP/def2-TZVP	37
Figura 4 – Estruturas otimizadas para a reação A (quarteto) em nível DKH2-B3LYP/def2-TZVP	39
Figura 5 – Estruturas otimizadas para a reação A (quarteto) em nível ZORA-B3LYP/def2-TZVP	39
Figura 6 – Estruturas otimizadas para a reação A (quarteto) em nível RECP-B3LYP/def2-TZVP	39
Figura 7 – Perfil energético da reação A em nível DKH2 – B3LYP/def2-TZVP	40
Figura 8 – Perfil energético da reação A em nível ZORA – B3LYP/def2-TZVP	41
Figura 9 – Perfil energético da reação A em nível RECP – B3LYP/def2-TZVP	41
Figura 10 – Energia relativa para cada aproximação relativística na multiplicidade preferencial ao longo da reação A em nível B3LYP/def2-TZVP	43
Figura 11 – Estruturas otimizadas para a reação B (duplete) em nível DKH2-B3LYP/def2-TZVP	44
Figura 12 – Estruturas otimizadas para a reação B (duplete) em nível ZORA-B3LYP/def2-TZVP	45
Figura 13 – Estruturas otimizadas para a reação B (duplete) em nível RECP-B3LYP/def2-TZVP	45
Figura 14 – Estruturas otimizadas para a reação B (quarteto) em nível DKH2-B3LYP/def2-TZVP	46
Figura 15 – Estruturas otimizadas para a reação B (quarteto) em nível ZORA-B3LYP/def2-TZVP	46
Figura 16 – Estruturas otimizadas para a reação B (quarteto) em nível RECP-B3LYP/def2-TZVP	46
Figura 17 – Perfil energético da reação B em nível DKH2 – B3LYP/def2-TZVP	47
Figura 18 – Perfil energético da reação B em nível ZORA – B3LYP/def2-TZVP	47

Figura 19 – Perfil energético da reação B em nível RECP – B3LYP/def2-TZVP.....	48
Figura 20 – Energia relativa para cada aproximação relativística na multiplicidade preferencial ao longo da reação B em nível B3LYP/def2-TVZP.....	50
Figura 21 – Modelo da barreira de inversão da amônia	53
Figura 22 – Contração relativística do comprimento de ligação para as estruturas piramidal e trigonal planar dos compostos AsH ₃ , SbH ₃ e BiH ₃ de acordo com os cálculos em nível DC e NR B3LYP/RPF-4Z.	60
Figura 23 – Barreira de inversão piramidal (kcal mol ⁻¹) obtida por DC e NR-CCSD-T/RPF-4Z.....	62
Figura 24 – Gráfico de regressão dos efeitos relativísticos escalares na barreira de inversão versus as diferenças no gap de energia entre os orbitais atômicos de valência <i>s</i> e <i>p</i> dos elementos do grupo 15 devido a estes efeitos.	63
Figura 25 – Estruturas otimizadas (reagente, estado de transição e produtos) encontradas para a reação HArF → HF + Ar em nível CCSD/aug-cc-pVTZ.....	69
Figura 26 - Perfil da energia eletrônica relativa, o qual foi obtido para cada reação em nível DC-CCSD-T/RPF-4Z.	71
Figura 27 – Variação porcentual nas barreiras de ativação (<i>E_a</i>) e na diferença de energia entre reagentes e produtos (Δ <i>E</i>) causada pelos efeitos relativísticos escalares e pelo acoplamento spin-órbita para cada reação HGnF → Gn+HF.....	72
Figura 28 – Intermediários moleculares e estados de transição obtidos em nível CCSD/aug-cc-pVTZ-PP	78
Figura 29 – Perfil energético (kcal mol ⁻¹) obtido em nível X2C-MMF-CCSD-T/RPF-4Z	79
Figura 30 – Perfil energético (kcal mol ⁻¹) da reação de ativação estudada com CCSD-T/RPF-4Z em conjunto com diferentes aproximações relativísticas.....	80
Figura 31 – Perfil de energia relativa (kcal mol ⁻¹) obtido em nível X2C-MMF com o conjunto de base RPF-4Z e três métodos de cálculo diferentes.	82
Figura 32 – Entalpia relativa (kcal mol ⁻¹) para a reação estudada em diferentes temperaturas (K) em nível CBS+Δrelat//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP	85
Figura 33 – Energia de Gibbs relativa para a reação estudada em diferentes temperaturas (K) em nível CBS+Δrelat//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Estruturas otimizadas dos pontos iniciais e finais para as reações A e B em nível B3LYP/def2-TZVP ^a	35
Tabela 2 – Comprimento de ligação e frequência vibracional do composto PtO obtidos em nível B3LYP/def2-TVZP com três aproximações relativísticas e dados experimentais disponíveis.....	36
Tabela 3 – Energias relativas (kcal mol ⁻¹) obtidas para a reação A em cálculos B3LYP/def2-TZVP	42
Tabela 4 – Valores das barreiras de energia (kcal mol ⁻¹) obtidas em diferentes aproximações relativísticas.....	43
Tabela 5 – Energias relativas (kcal mol ⁻¹) obtidas para a reação B em cálculos B3LYP/def2-TZVP.....	48
Tabela 6 – Valores da energia (kcal mol ⁻¹) de transição obtidos para a reação B.....	49
Tabela 7 – Orbitais ocupados do átomo do grupo 15 que foram incluídos no espaço ativo e número de elétrons de cada molécula considerado nos cálculos CCSD.....	55
Tabela 8 – Estruturas experimentais e otimizadas (distâncias em Å e ângulos em graus) em nível NR-B3LYP/RPF-4Z, DC-SF-B3LYP/RPF-4Z e DC-B3LYP/RPF-4Z	56
Tabela 9 – Energia de atomização ($\sum De$) dos compostos XH ₃ (X= N, P, As, Sb, Bi e Mc) e potencial de ionização (PI) dos elementos do grupo 15.....	58
Tabela 10 – Análise de população de Mulliken dos quatro orbitais ocupados de maior energia em XH ₃ (X =N, P, As, Sb, Bi e Mc) a partir de cálculos DC-B3LYP/RPF-4Z	58
Tabela 11 – Valores das barreiras de inversão (kcal mol ⁻¹) obtidos com cada aproximação relativística em nível CCSD-T/RPF-4Z.....	60
Tabela 12 – Diferenças das barreiras de ativação (em kcal mol ⁻¹) entre as aproximações relativísticas e o formalismo de quatro componentes em nível CCSD-T/RPF-4Z.....	64
Tabela 13 – Valores das barreiras (kcal mol ⁻¹) obtidos em níveis DC-HF e DC-CCSD-T e efeito da correlação eletrônica.	65
Tabela 14 – Comprimentos de ligação e ângulos encontrados para o reagente e estado de transição (TS) obtidos em cada reação em nível CCSD/aug-cc-pVTZ-PP.	69
Tabela 15 – Energia de ativação, E_a , e energia da reação, ΔE , (kcal mol ⁻¹) obtidas em vários tratamentos relativísticos em nível CCSD-T/RPF-4Z para os processos HGnF → Gn+HF.	70

Tabela 16 – Energias relativas obtidas em nível CCSD-T, com conjunto de funções de base RPF-4Z, em diferentes aproximações relativísticas.	80
Tabela 17 – Barreiras de ativação (kcal mol^{-1}) obtidas em nível CCSD-T/RPF-4Z em diferentes aproximações relativísticas	81
Tabela 18 – Energias eletrônicas relativas (kcal mol^{-1}) para as estruturas dos pontos estacionários envolvidas na reação $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \leftrightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$ calculadas com diferentes metodologias.	84
Tabela 19 – Barreiras de ativação (kcal mol^{-1}) obtidas em nível CCSD-T/RPF-4Z em diferentes metodologias.	84
Tabela 20 – Constantes de velocidade da reação direta, k_d , e inversa, k_i , obtidas via o tratamento TET/W para etapas elementares da reação $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \leftrightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$ segundo os resultados de diferentes metodologias e em várias temperaturas, T.....	87
Tabela 21 – Parâmetros da equação modificada de Arrhenius (A , E_{ARR} (kcal mol^{-1}) e β) obtidos a partir das constantes de velocidade TET/W calculadas em nível combinado CBS+ Δ relat//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP entre 200 e 4000 K.....	88

Lista de abreviaturas e siglas

B3LYP	Funcional híbrido de Becke, Lee, Yang e Parr
B88	Funcional de troca de Becke
CBS	Conjunto de base completo (Complete Basis Set)
CCSD	Método de pares acoplados (<i>Coupled-Cluster</i>) com excitações simples e duplas
CCSD-T	Método de pares acoplados com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo de excitações triplas
DAM	Desvio absoluto máximo
DC	Formalismo de quatro componentes de Dirac-Coulomb
DFT	Teoria do funcional da densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DKH2	Tratamento relativístico de dois componentes de Douglas-Krol-Hess em segunda ordem
DKH2-SF	Tratamento relativístico de dois componentes de Douglas-Krol-Hess em segunda ordem sem consideração de acoplamento spin-órbita (<i>spin-free</i>)
FSCC	Método de pares acoplados baseado no espaço de Fock (<i>Fock-Space Coupled Cluster</i>)
GGA	Aproximação do Gradiente generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
Gn	Gás nobre
GTF	Funções do tipo Gaussianas (<i>Gaussian-type Functions</i>)
HF	Método auto-consistente de Hartree-Fock
IM	Intermediário molecular
IRC	Coordenada de reação intrínseca (<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>)
LDA	Aproximação da densidade local (<i>Local Density Approximation</i>)
MMF	Campo médio molecular (<i>Molecular Mean-Field</i>)
MP2	Teoria de Perturbação de Moller-Presset de segunda ordem
NR	Tratamento não-relativístico
RECP	Potencial efetivo de caroço (<i>Relativistic Effective Core Potential</i>)
SF	Tratamento sem acoplamento spin-órbita (<i>Spin-free</i>)
TET	Teoria do Estado de Transição
TS	Estado de transição (<i>Transition State</i>)
X2C	Tratamento relativístico exato de dois componentes

X2C-SF	Tratamento relativístico exato de dois componentes sem acoplamento spin-órbita
ZORA	Aproximação relativística regular de ordem zero (<i>Zeroth Order Regular Approximation</i>)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Cinética Química.....	16
1.2. A química quântica aplicada aos estudos cinéticos.....	17
2. OBJETIVOS GERAIS.....	22
3. METODOLOGIA	22
3.1. A química quântica	22
3.2. Teoria do Funcional da Densidade	25
3.3. Tratamentos relativísticos	27
Capítulo 1 - Avaliação dos efeitos relativísticos de reações com PtO^+ e PtO_2^+	32
1. Introdução	33
2. Objetivos.....	34
3. Metodologia	34
4. Resultados e discussões	35
4.1. Reação A.....	36
4.2. Reação B.....	44
5. Conclusões	51
Capítulo 2 - Estudo da barreira de inversão dos compostos XH_3 dos elementos do grupo 15	52
1. Introdução	53
2. Objetivos.....	54
3. Metodologia	54
4. Resultados e discussões	56
5. Conclusões	65

Capítulo 3 - Estudos dos efeitos relativísticos em reações de decomposição do tipo $\text{HGnF} \rightarrow \text{Gn} + \text{HF}$ ($\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ e Rn)	66
1. Introdução	67
2. Objetivos	67
3. Metodologia	68
4. Resultados e discussões	68
5. Conclusões	73
 Capítulo 4 - Avaliação da reação de ativação do metano com íons Au^+	74
1. Introdução	75
2. Objetivo	75
3. Metodologia	76
3.1. Inclusão de efeitos relativísticos	76
3.2. Extrapolação para um conjunto completo de funções de base	77
4. Resultados e discussões	78
4.1. Caracterização do mecanismo e avaliação dos efeitos relativísticos.....	78
4.2. Determinação de energias acuradas para a obtenção de propriedades cinéticas	82
5. Conclusões	89
 CONCLUSÕES GERAIS	90
 Referências Bibliográficas	92
 Apêndice	100

1. INTRODUÇÃO

1.1. Cinética Química

Atualmente, uma das questões que mais desperta interesse nos grupos de pesquisa é o desenvolvimento de métodos mais eficientes para obtenção de compostos com aplicações tecnológicas, seguindo novas diretrizes em acordo com a química ambiental. Assim, em razão, principalmente, da economia de energia e produção de materiais menos poluentes, o desenvolvimento de novos catalisadores é uma área que está em ampla expansão. A catálise é usada para a produção de inúmeros compostos orgânicos, na química de petróleo, entre outros. Dos vinte produtos sintéticos mais produzidos nos EUA, a catálise é direta ou indiretamente responsável por dezesseis destes processos de síntese.¹

A área responsável pelo estudo das velocidades de reações é a cinética química. Como é de conhecimento geral, além da eventual presença de catalisadores, vários aspectos devem ser considerados para este fim. Dentre eles pode-se citar o estudo dos mecanismos envolvidos nestas reações, bem como a definição das condições operacionais destes sistemas (pressão, temperatura, presença de catalisador, entre outros). Além disto, é possível modular a atividade dos catalisadores, pois ligantes cuidadosamente selecionados podem aperfeiçoar as propriedades dos compostos devido a influências eletrônicas ou estéricas, por exemplo.²

De forma simplificada, pode-se dizer que um catalisador é uma substância que irá aumentar a velocidade de uma reação sem ser “consumido” no processo. Ou seja, os reagentes serão transformados em produtos num processo com participação do catalisador, o qual será regenerado ao final do mesmo. Assim, a cada vez que este processo se desenvolver por completo ocorre um ciclo catalítico. O aumento da velocidade acontece porque a catálise modifica o caminho da reação, de forma que o novo caminho apresenta uma energia de ativação inferior à sua forma original. Esta energia de ativação, introduzida por Arrhenius, corresponde à energia mínima necessária para que a reação química ocorra.

Existem dois tipos principais de catálise, a catálise homogênea e a catálise heterogênea. A diferença entre elas está nas fases presentes no meio reacional. Na primeira, o catalisador está na mesma fase que os demais participantes da reação. Por sua vez, na catálise heterogênea, os catalisadores estão em fases diferentes daquelas dos compostos da reação. Além destes dois tipos básicos também é possível citar outras

subcategorias como a biocatálise (onde as enzimas atuam como catalisadores), a eletrocatalise e a organocatálise.¹

A catálise homogênea é altamente seletiva, sendo mais fácil de controlar a formação de produtos desejados. Os principais processos associados à catálise homogênea são a hidrogenação e a oxigenação. Geralmente, os complexos contendo metais do grupo $4d$ possuem uma maior atividade como catalisadores homogêneos quando comparados aos complexos dos demais metais.¹

Como mencionado anteriormente, os compostos de coordenação constituem um grupo de catalisadores bastante conhecido e utilizado. Geralmente, estes compostos apresentam ligações químicas entre os metais e ligantes orgânicos e, devido a isto, os compostos são conhecidos também como organometálicos. Os orbitais semipreenchidos d e os orbitais s e p dos metais de transição estão associados com estas interações com os ligantes e com a atividade catalítica destes centros metálicos. Como exemplos de reações que podem ser catalisadas por compostos de coordenação podem-se citar a hidrogenação, a isomerização e a polimerização de olefinas.²

Os complexos metal-carbeno representam exemplos significativos de catalisadores comumente usados em catálise homogênea. Estes compostos apresentam uma ligação entre o centro metálico e um átomo de carbono divalente, sendo altamente reativos e formando, por esta razão, intermediários importantes em inúmeras reações catalíticas. As principais reações compreendidas pelos metal-carbenos são a migração, dimerização e inserção.³ Tais complexos podem também atuar como catalisadores em reações de polimerização.⁴

1.2. A química quântica aplicada aos estudos cinéticos

Hoje em dia, uma das formas de se estudar catalisadores novos e mais eficientes, além de compreender os mecanismos envolvidos em uma determinada reação, é através da química computacional. Existem vários trabalhos que mostram as propriedades que podem ser obtidas através do uso de ferramentas desta área, como energias de Gibbs de ativação, superfícies de energia potencial, geometrias dos estados de transição, constantes de velocidade, entre outras. Desta forma, a química quântica em particular constitui um campo promissor em estudos de cinética de compostos de coordenação, tanto para fins industriais quanto no meio acadêmico.⁵⁻⁸

O trabalho de revisão escrito por Truhlar e colaboradores explicita bem todas as etapas envolvidas nas determinações das propriedades cinéticas por meio da química quântica, principalmente em reações bimoleculares que ocorrem em fase gasosa.⁹

Métodos para a determinação de coordenadas de reação são importantes, sendo que o ponto inicial para uma destas determinações é encontrar um ponto de sela nesta coordenada. Os pontos de sela mais importantes são os de primeira ordem, nos quais se encontra uma única frequência imaginária. O ponto de sela é um máximo na coordenada de reação do processo. Tal ponto é amplamente conhecido como estado de transição.⁹

As reações em fase condensada, que se processam em líquidos ou nas superfícies de sólidos, também podem ser estudadas por métodos teóricos. Entretanto, tais análises requerem um maior cuidado em virtude da complexidade do meio (envolvendo processos complicados de solvatação, difusão, etc) entre outros aspectos, não sendo o foco deste trabalho.

A partir dos dados termodinâmicos calculados dos reagentes, intermediários, produtos e estados de transição é possível determinar as constantes de velocidade (k) para as reações elementares diretas e/ou inversas em cada temperatura, conforme ilustrado na equação que representa o exemplo de um processo do tipo unimolecular,

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (1)$$

em que: R = constante dos gases ideais, k_b = constante de Boltzmann, h = constante de Planck, T = temperatura e $\Delta G^\ddagger$ = Energia de Gibbs de ativação. Neste caso, a estrutura do estado de transição é definida pela determinação do máximo de energia potencial ao longo da coordenada de reação. Este procedimento, baseado na Teoria do Estado de Transição (TET), já vem sendo adotado com sucesso em nosso grupo.¹⁰ Posteriormente, as energias de ativação definidas por Arrhenius podem ser obtidas por meio de regressões lineares entre os valores de $\ln(k)$ contra $1/T$.

Além disto, cabe mencionar que existem tratamentos mais avançados das constantes de velocidade, como a versão variacional da TET, que se baseia na busca por um máximo de energia de Gibbs ao longo do caminho de reação, o qual pode não coincidir com o máximo de energia potencial.¹¹ Finalmente, correções de tunelamento quântico também podem ser consideradas como, por exemplo, o fator de Wigner.¹²

Para sistemas contendo átomos leves, a química quântica não relativística é aplicada com bastante sucesso. De qualquer forma, é essencial conhecermos suas limitações. Assim, visando um aumento da exatidão dos cálculos teóricos para estes sistemas, pode ser necessário recorrer à química quântica relativística, que constitui um campo de pesquisa relativamente novo. Os efeitos relativísticos influenciam diversas propriedades, principalmente aquelas de compostos contendo elementos com maior número atômico (quarto período em diante).¹³

Sabe-se que os efeitos relativísticos tornam-se mais importantes quando as velocidades das partículas (v) se aproximam da velocidade da luz, fato este que ocorre nos elétrons mais internos de elementos pesados. Assim, a massa destes elétrons sofre uma alteração por conta da sua velocidade, conforme:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}, \quad (2)$$

em que m_0 representa a massa de repouso do elétron e c é a velocidade da luz. Consequentemente, o aumento da massa ocasiona uma diminuição no raio de orbitais s e p . Por sua vez, o raio de orbitais d e f aumenta por conta de uma blindagem mais efetiva da carga nuclear associada aos elétrons s e p .¹⁴ Os efeitos relacionados a esta modificação da massa são geralmente conhecidos como efeitos relativísticos escalares.

Como mencionado, um dos casos mais conhecidos de tais efeitos relativísticos envolve o ouro. Sua coloração amarelada é explicada devido a uma variação relativística do gap de energia entre a banda preenchida $5d$ e a banda semipreenchida $6s$. Esta diferença é ocasionada pela desestabilização dos orbitais $5d$ juntamente com a estabilização dos orbitais $6s$, associadas com a concomitante mudança dos seus raios. Assim, no ouro, a transição entre estes orbitais ocorre por volta de 2,4 eV, enquanto na prata a transição correspondente ($4d-5s$) ocorre em 3,7 eV.¹⁴⁻¹⁸

O acoplamento spin-orbita é outro dos efeitos relativísticos mais conhecidos. Tal acoplamento ocorre devido à interação do momento magnético orbital com o momento magnético de spin do elétron, resultando em quebra de degenerescência de orbitais. Desta maneira, este acoplamento explica as divisões de multipletos na ressonância magnética nuclear, as quais não existiriam caso fosse considerado uma teoria não-relativística.^{14,18}

Então, os efeitos relativísticos alteram, por exemplo, o comprimento das ligações químicas, o que, em geral, causa uma contração. Esta contração já foi observada no comprimento de ligações de compostos de lantanídeos do tipo LnX_3 (com X representando F, Cl, Br ou I), nos quais, do lantânio até o lutécio, ocorre uma variação de cerca 0,183 Å nas distâncias de ligações Ln-X. Segundo este estudo, os efeitos relativísticos são responsáveis por 9 a 23% desta contração.¹⁹

Existe um grande número de pesquisas que utilizam a química quântica para estudos sobre os efeitos cinéticos em diversas reações. No entanto, apesar dos avanços na área, poucos trabalhos já abordaram as modificações ocasionadas em virtude da relatividade, fato importante a ser considerado em muitas reações devido, principalmente, à natureza dos catalisadores utilizados. Esta falta de informação ocorre em vista da alta demanda por recursos computacionais que estudos teóricos desta natureza apresentam.²⁰

Pekka Pykkö, em um recente artigo, comenta que um dos campos mais interessantes para se avaliar os efeitos relativísticos é o da catálise.¹⁴ Por exemplo, Schwarz realizou um estudo sobre a ativação catalítica do metano por vários metais. Ele observou que os metais do grupo 5*d* reagem espontaneamente, diferente dos metais 3*d* e 4*d*, o que ocorre devido à força da ligação M^+-CH_2 . Estas evidências foram comprovadas através de cálculos relativísticos de quatro componentes, os quais demonstraram que a relatividade ajuda na estabilização dos complexos, fortalecendo sua ligação.²¹ Um estudo prévio já demonstrava que esta grande diferença entre tais valores para os diversos metais ocorria devido aos efeitos relativísticos.²²

Em 2007, foi publicado na revista Nature um artigo de revisão indicando que existem fortes indícios que os efeitos relativísticos sejam responsáveis pela atividade catalítica do ouro. Além disto, o ouro seria um caso importante para integrar a química teórica com a experimental no desenvolvimento de novas metodologias.²³ Logo, compostos contendo este átomo foram selecionados por diversos grupos de pesquisa com o fim de se determinar suas propriedades. O estudo feito por Matthias Lein e colaboradores mostrou o mecanismo para a adição de água ao propino através de um ciclo catalítico envolvendo AuCl_3 . Foram feitos dois tipos de cálculo, relativístico (escalar e pseudopotencial) e não relativístico (pseudopotencial), sendo observado que os efeitos relativísticos têm pouca influência nas energias relativas do caminho desta reação. Entretanto, eles devem ser considerados para termos uma descrição mais acurada do sistema.²⁰

Ainda em 2007, Pernpointner e Hashmi realizaram um estudo para complexos de platina, $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})$, e ouro, AuCl_3 , dentro do formalismo relativístico. Os complexos foram escolhidos devido às suas similaridades em relação à ocupação dos orbitais d , carga, requerimentos estéricos, além dos efeitos relativísticos serem importantes em ambos os casos. Entretanto, devido possivelmente às limitações computacionais existentes, o estudo foi feito com métodos mais simples, como Dirac-Hartree-Fock (DHF) e DFT. As diferenças da atividade catalítica foram avaliadas pelas variações das populações dos orbitais, bem como nas diferenças estruturais entre os orbitais de fronteira.²⁴

Atualmente, ainda são utilizados rotineiramente métodos mais simples para incorporação de efeitos relativísticos como RECP (*Relativistic Effective Core Potential*), o qual foi aplicado, por exemplo, na determinação do mecanismo da reação de ativação da água envolvendo o tório (Th).²⁵ Outro método bastante adotado é o ZORA (*Zeroth Order Regular Approximation*), implementado no pacote computacional ADF (*Amsterdam Density Functional package*). Neste programa é possível realizar cálculos considerando os efeitos relativísticos escalares, com ou sem a inclusão dos efeitos do acoplamento spin-órbita.²⁶

De modo geral, já foi observado que elementos como ouro, platina e mercúrio são significativamente afetados pelos efeitos relativísticos, sendo estes amplamente utilizados em catálise. Certamente, o ouro é um elemento bastante estudado em relação aos efeitos relativísticos e diversos trabalhos já retrataram as alterações resultantes nas suas propriedades eletrônicas, como a eletronegatividade, por exemplo.²⁷ Assim, isto reforça a necessidade de estudos mais aprofundados focando também nas propriedades cinéticas.

2. OBJETIVOS GERAIS

Desta forma, o objetivo deste trabalho de doutorado foi avaliar e determinar as melhores metodologias atualmente disponíveis para estudos de propriedades relacionadas à cinética química (geometrias dos estados de transição, energias de ativação e constantes de velocidade) dentro do campo relativístico, a serem aplicadas em um tratamento combinado em duas etapas. A primeira etapa corresponde à determinação das geometrias otimizadas das espécies envolvidas nos mecanismos das reações estudadas (juntamente com as suas frequências vibracionais), enquanto a segunda etapa refere-se à aplicação de métodos avançados para a obtenção acurada das energias eletrônicas de todas estas espécies.

Nesta tese, foram estudados quatro tipos diferentes de reações:

- a) Ativação de H_2 pelos óxidos de platina, PtO^+ e PtO_2^+ ;
- b) Barreiras de ativação para a inversão da estrutura piramidal de hidretos do grupo 15;
- c) Reação de decomposição envolvendo gases nobres do tipo $HGnF \rightarrow Gn + HF$ ($Gn = Ar, Kr, Xe$ e Rn);
- d) Ativação do metano por íons Au^+ .

3. METODOLOGIA

3.1. A química quântica

A resolução da equação de Schrödinger é o principal objetivo da química quântica, de forma a obter uma função de onda, Ψ , que irá descrever o estado do sistema e permitir a determinação de suas propriedades eletrônicas. A equação básica (independente do tempo) pode ser descrita como

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3)$$

em que $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano (contém termos associados às várias contribuições à energia do sistema) e E representa a energia de um estado.

Como não é possível resolver tal equação de maneira exata para sistemas com mais de um elétron, se faz necessária a utilização de aproximações. Desta maneira, o

método Hartree-Fock (HF) é um dos mais adotados para uma abordagem inicial, fornecendo resultados aceitáveis para certas propriedades e sistemas com uma baixa demanda por recursos computacionais. O método é autoconsistente e as equações são resolvidas levando em consideração o princípio variacional, ou seja, o método HF busca encontrar a menor energia a partir de uma função de onda escrita como um determinante de spin-orbitais, conhecido como determinante de Slater, onde os orbitais espaciais são otimizados no processo. Assim, o determinante de Slater para um sistema com N elétrons pode ser expresso por

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{bmatrix} , \quad (4)$$

em que χ representa cada spin-orbital, que é o produto de um orbital espacial e uma função de spin (α ou β). O termo multiplicativo na frente da matriz visa normalizar a função de onda.

Desta maneira, a energia Hartree-Fock de um sistema poliatômico de camada fechada pode ser determinada por²⁸

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{CORE} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} , \quad (5)$$

em que o primeiro termo representa integrais em termos dos operadores de um elétron, o segundo, J , está associado com as integrais de Coulomb e K , por sua vez, denota as integrais de troca. Finalmente, V_{NN} descreve as repulsões internucleares. Tais termos podem ser escritos como:

$$H_{ii}^{CORE} = \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{CORE}(1) | \phi_i(1) \rangle , \quad (6)$$

$$\hat{H}^{CORE}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} , \quad (7)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle e \quad (8)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle . \quad (9)$$

Infelizmente, a correlação eletrônica não é tratada em nível HF^a. Porém, o método HF pode ser utilizado como ponto de partida para cálculos mais avançados, que incluem a correlação eletrônica.²⁹

Assim, um destes métodos que avalia a correlação eletrônica é baseado na Teoria de Perturbação de Møller-Presset (MP). Neste caso, o operador Hamiltoniano do sistema é dividido em duas partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}', \quad (10)$$

em que o termo $\hat{H}_0$ é dado por uma soma de operadores de um elétron do modelo Hartree-Fock (incluindo repulsão intereletrônica via campo médio), o termo $\hat{H}'$ representa o operador de perturbação do sistema (diferença entre a repulsão intereletrônica exata e aquela do campo médio HF) e o λ é um parâmetro que irá regular a magnitude da perturbação, variando de 0 (sem perturbação) a 1 (sistema real). Assume-se ainda que as diferenças causadas pela perturbação sejam pequenas. Desta maneira, é possível estimar os vários níveis de correção (MPn, onde n = 2, 3, 4, etc) a partir de autofunções e autovalores encontrados no cálculo prévio em nível HF. Aqui, serão apresentados os resultados obtidos por MP2.

Por sua vez, a Teoria de Pares Acoplados (*Coupled-Cluster* – CC) foi desenvolvida no final da década de 1950 por Fritz Coester e Hermann Kümmel e resulta em alguns dos principais métodos que incluem correlação eletrônica, apesar de tais cálculos normalmente apresentarem uma alta demanda por recursos computacionais quando comparados aqueles discutidos anteriormente.³⁰

A função de onda da Teoria CC pode ser descrita como:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Psi_{HF}, \quad (11)$$

em que o termo $e^{\hat{T}}$ pode ser expandido por uma série de Taylor e $\hat{T}$ representa o operador de cluster, definido por:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n, \quad (12)$$

^a No método HF há uma certa correlação entre os elétrons de mesmo spin. Entretanto, na literatura, o termo correlação eletrônica é normalmente atribuído àquelas correções de correlação que estão além do método HF.

sendo que n é igual ao número total de elétrons num tratamento completo, onde o operador $\hat{T}$ gera todos os determinantes possíveis das i excitações. Neste caso, o operador $e^{\hat{T}}$ permite expressar a função de onda como uma combinação linear do determinante de Slater que denota Ψ_{HF} e determinantes de todas as excitações de elétrons possíveis de spin-orbitais ocupados para virtuais. Procedimento análogo é realizado em cálculos completos de interações de configurações, (*full Configuration Interaction – full-CI*).²⁸ Por exemplo, considerando a forma de $\hat{T}_2$,

$$\hat{T}_2 = \sum_{i<j}^{ocup} \sum_{a<b}^{virt} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}, \quad (13)$$

nota-se que este resulta nas contribuições dos determinantes de excitações duplas, Ψ_{ij}^{ab} , em termos de suas amplitudes, t_{ij}^{ab} . Assim, quando $\hat{T}=\hat{T}_2$, obtém-se um tratamento simplificado conhecido como CCD. Entretanto, o mais comum consiste em incluir as contribuições de excitações simples e duplas simultaneamente, resultando no método CCSD.

Por outro lado, o tratamento formal de excitações triplas, método CCSDT, eleva drasticamente o custo computacional. Por conta disso, a contribuição destas excitações costuma ser avaliada de forma aproximada, por meio de expressões dadas pela teoria de perturbação. Neste sentido, o método CCSD(T)³¹ é comumente usado, embora possa superestimar o efeito das substituições triplas.³⁰ Neste caso, as contribuições triplas são calculadas através de uma fórmula similar àquela utilizada no método MP4, substituindo as correções da teoria de perturbação pelas amplitudes do CCSD.³² Outra alternativa para considerar as excitações triplas de forma perturbativa é dada pela denominação CCSD-T, que emprega uma expressão mais avançada que CCSD(T) para tal finalidade.³³

3.2. Teoria do Funcional da Densidade

O surgimento da Teoria do Funcional da Densidade pode ser creditado principalmente aos trabalhos desenvolvidos por Pierre Hohenberg, Walter Kohn e Lu Jeu Sham.^{34,35} Nesta teoria, a densidade eletrônica (ρ) é utilizada como variável básica na determinação das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas moleculares. Este

fato contribui para a diminuição do custo computacional quando comparado aos métodos baseados no Hartree-Fock, por exemplo.

A DFT é embasada por dois teoremas propostos por Hohenberg-Kohn. O Primeiro Teorema estabelece que todo observável pode ser escrito como um funcional a partir da densidade eletrônica do estado fundamental. Isto ocorre uma vez que a função de onda eletrônica que representa o estado fundamental de uma molécula de N elétrons é uma autofunção do operador Hamiltoniano, o qual é determinado univocamente a partir desta densidade.²⁸ Por sua vez, o Segundo Teorema estabelece a existência de um princípio variacional de forma que a energia calculada por uma densidade tentativa nunca será menor que a energia exata do sistema no estado fundamental, encontrada quando é utilizada a densidade exata do estado fundamental (ρ_0),

$$E[\rho] \leq E[\rho_0] \quad . \quad (14)$$

Em seguida, Kohn e Sham determinaram as equações para o cálculo da energia a partir do funcional da densidade eletrônica, propondo então uma aproximação satisfatória para o funcional de energia cinética dos elétrons. Neste caso, a densidade eletrônica é expressa por meio de um determinante de orbitais de Kohn-Sham (KS).

O grande problema da DFT é a inexistência de um funcional de troca e correlação exato, o que implica no uso de aproximações para este fim. Existem diversas formas para determinar expressões para o potencial de troca-correlação. A mais simples delas corresponde à Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA). A LDA é baseada no modelo de gás uniforme de elétrons, no qual a densidade é constante em todos os pontos do espaço, sendo uma aproximação razoável quando tal densidade varia lentamente com a posição. Neste caso, o funcional de troca e correlação pode ser escrito pela soma de um termo de troca com um termo de correlação,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] , \quad (15)$$

em que os funcionais de Slater (troca) e Vosko-Wilk-Nusair (correlação) são geralmente utilizados. Tal partição da energia de troca-correlação costuma ser usada também em funcionais derivados de propostas mais avançadas.

Outra forma de proceder seria utilizar funcionais advindos da Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA). Funcionais

desta categoria geralmente apresentam uma melhora quando comparados ao LDA por incluírem o gradiente da densidade eletrônica na expressão do funcional, permitindo uma descrição mais apropriada em casos onde a densidade eletrônica varia significativamente no espaço. Funcionais GGA de troca normalmente utilizados são o B88, de Becke, e o PW91, de Perdew e Wang.³⁶ Por sua vez, funcionais GGA de correlação comuns são representados por LYP, PBE, dentre outros.³⁶

Funcionais híbridos constituem outra família, na qual há um termo que inclui a troca exata e que é determinado de forma semelhante ao que é feito no método Hartree-Fock, ou seja, usando a eq. 9 com orbitais KS. O funcional híbrido mais utilizado atualmente é provavelmente o B3LYP, descrito por^{37,38}

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C) E_C^{VWN} , \quad (16)$$

em que $a_0 = 0,20$; $a_X = 0,72$; e $a_C = 0,81$. Estes parâmetros foram determinados inicialmente por Becke na proposição do funcional B3PW91.³⁷ Funcionais híbridos são conhecidos por produzirem bons resultados em geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais e outras propriedades.²⁸

3.3. Tratamentos relativísticos

A representação dos elétrons mais internos (elétrons de caroço) pode ser bastante simplificada com o uso de aproximações adequadas. Uma aproximação bastante aplicada neste caso é o Potencial Efetivo de Caroço (ECP - *Effective Core Potential*), também conhecida como pseudopotencial. Nesta aproximação, os elétrons mais internos são substituídos por um potencial efetivo que age sobre os elétrons de valência. Desta forma, a região onde ocorre a ligação química não é afetada significativamente.³² O surgimento desta ideia é datado de 1935 pelos trabalhos de Hellmann e sua grande vantagem é a diminuição significativa dos custos computacionais.^{30,32}

Assim, por meio da ECP, é possível incluir até parte dos efeitos relativísticos (principalmente os efeitos escalares), sem a necessidade de se utilizar um tratamento relativístico completo.³² Nestes casos, a ECP é mais precisamente denominada como

RECP (Relativistic *Effective Core Potential*). Alguns estudos já avaliaram a qualidade destes RECPs na determinação de várias propriedades, produzindo bons resultados em muitos casos.³⁹

Os ECPS mais conhecidos são os propostos por Hay e Wadt, chamado de LANL (*Los Alamos National Laboratory*), e os elaborados por Dolg e colaboradores, conhecidos como pseudopotenciais de Stuttgart–Dresden.³⁰

Por sua vez, a equação de Dirac para uma partícula livre pode ser expressa como

$$i\hbar \frac{\delta \Psi(\vec{r}, t)}{\delta t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) = (c\tilde{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta m_0 c^2) \Psi(\vec{r}, t), \quad (17)$$

em que c é a velocidade da luz e $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$. Além disto, α e β são matrizes de dimensões 4x4, que simplifcadamente podem ser escritas por

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_s \\ \sigma_s & 0 \end{pmatrix} \quad e \quad \beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & I_2 \end{pmatrix}, \quad (18)$$

em que $s = x, y$ ou z , I_2 representa uma matriz identidade (2 x 2) e as matrizes de Pauli são definidas por

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad e \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Por sua vez, $\nabla = \frac{\delta}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta y} + \frac{\delta}{\delta z}$. Desta forma, a solução da equação de Dirac é um vetor coluna de quatro componentes, no qual cada elemento ψ_n é uma função de x, y, z e t , ou seja,

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{bmatrix}, \quad (20)$$

em que os componentes ψ_1 e ψ_2 são conhecidos como *large* enquanto ψ_3 e ψ_4 são chamados de componentes *small*. Tais nomenclaturas referem-se à importância da participação dos termos na representação das soluções para partículas.

A equação de Dirac inclui naturalmente o spin e descreve o elétron e sua antipartícula (o pósitron). Por esta razão, ocorre um aumento no número de dimensões

quando comparado com uma função de onda não-relativística.⁴⁰ A presença dos componentes *small* também representa uma complicação adicional. Assim, os cálculos envolvendo operadores relativísticos de quatro componentes, como o Hamiltoniano Dirac-Coulomb (DC), apresentam uma alta demanda por recursos computacionais.

Por esta razão, algumas aproximações propõem a eliminação das soluções *small*, simplificando os operadores para termos de dois componentes. Esta alteração normalmente diminui o tempo computacional em uma ordem de magnitude.⁴⁰

A ideia por trás de um Hamiltoniano de dois componentes é que ele consiga reproduzir o espectro de energia das soluções associadas com partículas provenientes do Hamiltoniano de quatro componentes da melhor forma possível. Neste caso, Foldy e Wouthuysen (FW) propuseram a realização de uma transformação unitária para desacoplar os componentes *small* e *large* do operador Hamiltoniano, ou seja,⁴⁰

$$U^\dagger \begin{bmatrix} h_{LL} & h_{LS} \\ h_{SL} & h_{SS} \end{bmatrix} U = \begin{bmatrix} h_{++} & 0 \\ 0 & h_{--} \end{bmatrix} . \quad (21)$$

Este tipo de abordagem é realizado, por exemplo, no método DKH2. Então, estas propostas podem ser aplicadas como alternativas mais avançadas ao tradicional tratamento RECP, no qual os elétrons mais internos são simplesmente substituídos por um potencial efetivo relativístico. Outra abordagem que pode ser realizada seria a eliminação dos componentes *small*, o que, entretanto, fornece uma metodologia equivalente a FW.⁴¹

O método Douglas-Kroll-Hess (DKH) foi inicialmente desenvolvido em 1974.⁴² Neste caso, o Hamiltoniano de Dirac é transformado em uma matriz diagonalizada em blocos (veja eq. 21) por meio de uma série de transformações unitárias, assim a matriz final U é definida como:

$$U = U_0 U_1 U_2 \dots . \quad (22)$$

Então, um bloco representa as soluções para os elétrons enquanto o outro trata as soluções dos pósitrons. Este método fornece uma maneira sistemática de melhorar a descrição do sistema de tal forma que, quanto maior a ordem desta aproximação, mais próximo o cálculo estará daquele obtido com o Hamiltoniano de quatro componentes.⁴³ Porém, dependendo da propriedade estudada, este limite pode requerer a aplicação de ordens bastante elevadas do tratamento DKH.⁴⁴ Reiher e Wolf realizaram um estudo

envolvendo átomos hidrogenóides para demonstrar a ordem da aproximação DKH que seria necessária para que a determinação de energia fosse semelhante aos resultados de métodos relativísticos mais avançados. Assim, eles observaram que para $Z=20$ (Ca^{19+}) seria preciso, pelo menos, um cálculo DKH5 para obter um desvio de 10^{-5} Hartree na energia com relação ao valor analítico Dirac-Coulomb. Entretanto, para $Z=80$ (Hg^{79+}), um tratamento DKH14 precisa ser considerado para fornecer um resultado acurado, com desvio de 10^{-3} Hartree.⁴⁵

Por sua vez, o Hamiltoniano do ZORA pode ser definido por

$$\hat{H}^{ZORA} = V + T^{ZORA}, \quad (23)$$

com

$$T^{ZORA} = \frac{2}{2m} (\sigma \cdot p) K(r) (\sigma \cdot p); \quad K(r) = \frac{2mc^2}{2mc^2 - V}. \quad (24)$$

Assim, T^{ZORA} representa o operador de energia cinética e $K(r)$ é o fator relativístico.⁴⁰ É conhecido que o método ZORA produz resultados com grandes desvios nas regiões próximas ao núcleo. Porém, ZORA costuma descrever de forma satisfatória os resultados na região de valência.⁴⁰

Por meio destas propostas de separar os componentes *large* e *small*, é possível também obter o Hamiltoniano exato de dois componentes (X2C). Neste caso, a transformação do Hamiltoniano é realizada a partir de uma representação matricial do mesmo (dada pelo uso de um conjunto de funções de base). Entretanto, somente a parte monoelétrica do operador é usada nesta transformação, enquanto a parte de dois elétrons é adicionada posteriormente sem qualquer alteração. Assim, este método representou um avanço importante no campo da química quântica relativística. Em testes realizados foi observado que tal aproximação reproduz com bastante acurácia os resultados do Hamiltoniano de quatro componentes para partículas.⁴¹

Existe ainda uma versão mais avançada do Hamiltoniano X2C baseada no campo médio molecular, sendo que tal variação é conhecida por X2C-MMF (*Molecular Mean-Field*).⁴⁶ Neste caso se realiza primeiramente um cálculo Hartree-Fock com o Hamiltoniano de quatro componentes tradicional. Na sequência ocorre a transformação da representação matricial do Hamiltoniano incluindo agora a interação elétron-elétron via campo médio. Por fim, cabe ressaltar que esta variação atualmente está

implementada dentro do pacote computacional DIRAC para uso com os métodos CCSD ou multi-referenciais.^{40,46}

De forma geral, os Hamiltonianos de dois ou quatro componentes podem ser ainda separados em duas partes, uma parte livre de acoplamento spin-órbita (*spin-free* - SF) e outra para tratar especificamente tais efeitos. Então, os custos computacionais associados aos efeitos relativísticos de acoplamento spin-órbita podem ser minimizados ao se considerar a aproximação SF, desde que as correções escalares sejam predominantes para o caso em estudo.⁴³

**Capítulo 1 - Avaliação dos
efeitos relativísticos de reações
com PtO^+ e PtO_2^+**

1. Introdução

O primeiro estudo realizado refere-se a duas reações envolvendo óxidos de platina, PtO_2^+ e PtO^+ . Compostos contendo platina representam um interessante caso a se investigar por meios relativísticos devido ao elevado número atômico que este elemento possui. Além disto, existe um grande interesse nos estudos de cátions de metais de transição, ou seus óxidos, pois eles podem fornecer várias informações relacionadas à suas atividades catalíticas.⁴⁷

O trabalho base vinculado à ativação do H_2 pelos óxidos de platina foi desenvolvido primeiramente por Tong e colaboradores em 2010, com a utilização de métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade e funções de base combinadas com RECPs de Stuttgart.⁴⁷ As reações envolvidas no processo são:

Ao realizar o estudo destas reações, estes pesquisadores adotaram duas multiplicidades possíveis, duplete e quarteto, e, assim, descobriram que ocorria uma variação da multiplicidade da reação ao longo do seu mecanismo geral, o que foi observado em ambas as reações.

As constantes de velocidade envolvidas no processo já foram previamente determinadas experimentalmente por meio de medições de espectroscopia de massas em 298 K. A primeira reação possui $k_A = 9,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ enquanto a reação B se processa com $k_B = 5,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁴⁸

Além disto, alguns trabalhos já publicados na literatura discutem a dificuldade em descrever os processos envolvendo cátions do dióxido de platina por meios teóricos,⁴⁸ fato este que também motivou a realização do trabalho aqui abordado.

2. Objetivos

Avaliar de forma comparativa os métodos relativísticos DKH2, ZORA e RECP por meio do estudo da ativação do H₂ por cátions de óxidos de platina (PtO_2^+ e PtO^+). Desta forma, serão investigados os mecanismos reacionais das duas espécies e as propriedades estruturais e energéticas dos pontos estacionários ao longo da coordenada de reação.

3. Metodologia

Para as duas reações foram realizados cálculos de otimização de geometria baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), funcional B3LYP, com as aproximações relativísticas RECP, Douglas-Kroll-Hess de segunda ordem (DKH2)^{42,49} e ZORA. Em todos os casos, foram utilizadas as bases de Ahlrichs,⁵⁰ def2-TZVP, recontraídas para as aproximações DKH2 e ZORA. Todos estes cálculos foram feitos com o pacote ORCA.⁵¹ Para manter a consistência, os dados termodinâmicos foram sempre determinados numa temperatura de 298 K.

Como ponto de partida para as estruturas iniciais dos estados de transição (do inglês *Transition State* - TS) e intermediários moleculares (IM) foram utilizados os resultados do artigo base,⁴⁷ desenvolvido com o método DFT (B3LYP) e funções de base do tipo duplo-zeta, incluindo RECP de Stuttgart.

As estruturas que representam os estados de transição foram caracterizadas pelos pontos de sela, indicados por uma única frequência imaginária. Assim, os estados de transição correspondem aos pontos de máximo da energia potencial ao longo da coordenada de reação. No pacote ORCA, o algoritmo *default* implementado para este tipo de cálculos é o caminho P-RFO (do inglês *Partitioned-Rational Function Optimization*), desenvolvido por Baker, este mesmo algoritmo é amplamente utilizado em diversos programas computacionais.⁵²

A escolha por utilizar os conjuntos de base de Ahlrichs se deve ao fato destes apresentarem funções de base recontraídas para as aproximações relativísticas que foram selecionadas para esta etapa.⁵³

4. Resultados e discussões

Os estudos feitos abordaram as duas multiplicidades que os compostos das reações podem apresentar, duplete e quarteto. De forma geral, assim como o artigo base,⁴⁷ nossos cálculos demonstraram a mudança da multiplicidade ao longo do caminho da reação para os dois casos.

As maiores dificuldades foram observadas na determinação das estruturas dos estados de transição dos compostos da reação A. Um aspecto que foi observado com atenção é que mínimas alterações na geometria inicial do cálculo podem acarretar em dificuldades para obtenção de convergência dos mesmos. Além disso, muitas vezes, as geometrias apontadas pelos cálculos claramente não podem ser consideradas satisfatórias para que as reações ocorram. Por esta razão, novos cálculos foram feitos para superar estes obstáculos. Eventuais problemas de contaminação de spin foram também analisados com grande atenção.

Inicialmente, por meio dos cálculos de otimização de geometrias e de frequências vibracionais, foi possível observar que houve convergência aceitável para os métodos computacionais aplicados no trabalho ao se utilizar a base def2-TZVP. Mesmo assim, problemas pontuais ainda foram encontrados, o que necessitou o uso de critérios de convergência mais aprimorados para a otimização, além de pequenas alterações nas geometrias iniciais dos cálculos. A Tabela 1 apresenta as estruturas otimizadas em nível B3LYP/def2-TZVP para os pontos iniciais e finais de ambas as reações estudadas, obtidos com as três aproximações relativísticas aplicadas.

Tabela 1 – Estruturas otimizadas dos pontos iniciais e finais para as reações A e B em nível B3LYP/def2-TZVP^a

	DKH2		ZORA		RECP	
	r (Å)	Ângulo (°)	r (Å)	Ângulo (°)	r (Å)	Ângulo (°)
² PtO ₂ ⁺	1,654	180,0	1,718	180,0	1,724	180,0
⁴ PtO ₂ ⁺	1,721	113,6	1,751	113,2	1,759	112,3
² PtO ⁺	1,641	-	1,688	-	1,708	-
⁴ PtO ⁺	1,694	-	1,730	-	1,743	-
H ₂ O	0,963	105,2	0,963	105,2	0,963	105,2
H ₂	0,744	-	0,744	-	0,744	-

^a A multiplicidade de spin é indicada pelo número à esquerda dos sistemas moleculares.

Primeiramente, observa-se uma concordância melhor entre os dados geométricos obtidos com RECP e ZORA em comparação com aqueles dados pelo tratamento DKH2.

Para as estruturas contendo ligações entre platina e oxigênio, os métodos RECP e ZORA apresentam valores maiores para estas distâncias de ligação do que as obtidas com DKH2.

De forma complementar, para avaliar melhor o comportamento destes níveis de cálculo em sistemas semelhantes, também foram realizados cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais com o composto PtO, que possui dados experimentais na literatura.⁵⁴ Estes resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Comprimento de ligação e frequência vibracional do composto PtO obtidos em nível B3LYP/def2-TVZP com três aproximações relativísticas e dados experimentais disponíveis

Método	Comprimento de ligação (Å)	Frequência vibracional (cm ⁻¹)
DKH2	1,683	846
ZORA	1,718	887
RECP	1,732	859
Experimental ^a	1,727	851

^a Ref. [54].

Novamente, observa-se que a distância da ligação Pt-O dada pelo método DKH2 se desvia significativamente dos resultados calculados com ZORA e RECP, sendo muito mais curta que estas. Além disto, as aproximações ZORA e RECP apresentam resultados mais próximos do experimental para esta quantidade. Entretanto, a frequência vibracional obtida com ZORA é muito elevada, estando o valor previsto por RECP em excelente acordo com o dado experimental. Isto sugere que RECP parece ser um tratamento mais apropriado entre os estudados para a obtenção dos dados geométricos e das frequências vibracionais nos sistemas estudados.

4.1. Reação A

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam as estruturas otimizadas em nível B3LYP/def2-TVZP para os intermediários moleculares e estados de transição da reação A, com multiplicidade duplete, obtidas segundo as aproximações DKH2, ZORA e RECP, respectivamente. Vale ressaltar que os reagentes desta reação são PtO₂⁺ e H₂ e os produtos são PtO⁺ e H₂O.

Figura 1 – Estruturas otimizadas para a reação A (duplete) em nível DKH2-B3LYP/def2-TZVP

Figura 2 – Estruturas otimizadas para a reação A (duplete) em nível ZORA-B3LYP/def2-TZVP

Figura 3 – Estruturas otimizadas para a reação A (duplete) em nível RECP-B3LYP/def2-TZVP

Deve-se notar que, neste e nos demais casos que serão apresentados, o átomo em azul representa a platina, os átomos em branco são os hidrogênios e os vermelhos são os oxigênios. O IM1 também é conhecido como pré-complexo, enquanto o IM3 é também chamado de pós-complexo. Além disto, os valores apresentados junto às imagens referem-se às distâncias entre os átomos de oxigênio e hidrogênio, que foram ressaltadas nos estados de transição. A primeira etapa da reação, caracterizada por TS1,

corresponde à aproximação de um dos átomos de hidrogênio, ligado a platina, para um dos oxigênio, neste ponto ocorre o rompimento da ligação do hidrogênio com a platina e sua ligação ao oxigênio. A segunda etapa, TS2, corresponde à aproximação do outro hidrogênio para o mesmo átomo de oxigênio, novamente, a ligação deste hidrogênio com a platina é rompida e ele também se liga ao oxigênio. Por fim, após IM3, ocorre a ruptura da ligação entre $\text{H}_2\text{O-PtO}^+$, levando aos produtos da reação, H_2O e PtO^+ .

Ressalta-se que não foi objetivo deste trabalho estudar possíveis mecanismos alternativos para as reações analisadas. Desta forma, os resultados neste e nos demais capítulos retratam mecanismos já relatados na literatura para as espécies estudadas em cada caso.

Comparando as estruturas otimizadas acima com os três níveis de cálculo, verifica-se que há algumas mudanças significativas. Mais uma vez, as distâncias O-H dos estados de transição $^2\text{TS1}$ e $^2\text{TS2}$ obtidas com RECP são mais concordantes com as obtidas por ZORA, enquanto os valores DKH2 são significativamente menores. Sendo assim, nota-se que os cálculos que incluem todos os elétrons, DKH2 e ZORA, apresentam valores com diferenças de até 0,05 Å entre si para o $^2\text{TS1}$. Analisando as imagens pode-se perceber ainda a grande diferença obtida entre as estruturas que representam o segundo estado de transição, principalmente com respeito ao hidrogênio prestes a se ligar ao oxigênio. Nestes casos, o comprimento da ligação indicada em $^2\text{TS2}$ varia por até 0,20 Å entre DKH2 e as outras duas aproximações, RECP e ZORA.

Por sua vez, as Figuras 4, 5 e 6 apresentam as estruturas otimizadas com os mesmos métodos e função de base usados anteriormente, mas agora para a multiplicidade quarteto. Novamente, os reagentes desta reação são PtO_2^+ e H_2 e os produtos são PtO^+ e H_2O .

Figura 4 – Estruturas otimizadas para a reação A (quarteto) em nível DKH2-B3LYP/def2-TZVP

Figura 5 – Estruturas otimizadas para a reação A (quarteto) em nível ZORA-B3LYP/def2-TZVP

Figura 6 – Estruturas otimizadas para a reação A (quarteto) em nível RECP-B3LYP/def2-TZVP

Percebe-se que os resultados para as estruturas $^4\text{TS } 1$ e $^4\text{TS } 2$ apresentam uma discrepância de aproximadamente 0,03 Å entre as distâncias O-H provenientes dos métodos DKH2 e RECP, como destacado nas figuras. Já, ZORA é outra vez mais concordante com RECP, com desvios ao redor de 0,01 Å.

Os pontos de sela obtidos nos estados de transição, em ambas as multiplicidades, foram então analisados por meio de uma aproximação ao método de coordenada de reação intrínseca (*IRC*),⁵⁵ disponível no pacote ORCA. Assim, foi verificado que tais estruturas realmente conectam os reagentes e produtos indicados em cada etapa da reação, mais precisamente o TS1 é responsável pela conversão IM1 → IM2, enquanto o TS2 está associado ao processo IM2 → IM3.

As diferenças estruturais obtidas ocasionaram pequenas variações nos resultados das energias eletrônicas das espécies analisadas, corrigidas pelas respectivas energias do ponto zero. Assim, pode-se agora verificar tais alterações. Os reagentes, com o composto PtO_2^+ na multiplicidade quarteto, serão utilizados como referências em cada caso. A Figura 7 representa o perfil energético obtido com a aproximação DKH2.

Figura 7 – Perfil energético da reação A em nível DKH2 – B3LYP/def2-TZVP

Os reagentes, H_2 e PtO_2^+ , apresentam energia $14,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ maior no caminho com multiplicidade quarteto que aquela das mesmas espécies no processo envolvendo o estado duplete. Por outro lado, para os produtos H_2O e PtO^+ , o caminho via estado duplete possui agora energia $25,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ maior que o da multiplicidade quarteto. A barreira observada para o primeiro estado de transição (TS1), independente da multiplicidade, é de cerca $12\text{-}14 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por outro lado, os resultados são bem diferentes para a barreira associada com TS2, $22,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para duplete e $12,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o quarteto.

O perfil obtido com a aproximação ZORA, Figura 8, é bastante semelhante ao apresentado anteriormente para DKH2. O TS1 apresenta uma energia de ativação na ordem de 10 kcal mol^{-1} para ambas as multiplicidades. Por sua vez o TS2 representa barreiras de 23,5 e $12,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ para estados duplete e quarteto, respectivamente. A aproximação RECP, Figura 9, também apresenta perfis similares.

Figura 8 – Perfil energético da reação A em nível ZORA – B3LYP/def2-TZVP

Figura 9 – Perfil energético da reação A em nível RECP – B3LYP/def2-TZVP

Como brevemente mencionado, nos três casos ocorreu uma alteração da multiplicidade mais estável das espécies entre reagentes e produtos, a qual ocorre mais especificamente ao passar da estrutura TS2 para IM3. Esta alteração, via o que é chamado de cruzamento entre estados, influencia diretamente a cinética da reação global.

A Tabela 3 mostra as energias relativas obtidas em cada caso com as três aproximações aqui realizadas. Além disto, esta tabela apresenta também os dados obtidos por Tong *et.al.*,⁴⁷ que realizaram cálculos com B3LYP e um conjunto de base do tipo duplo-zeta com RECP de Stuttgart para platina, juntamente com conjuntos 6-311+G (2d,2p) para oxigênio e hidrogênio.

Tabela 3 – Energias relativas (kcal mol⁻¹) obtidas para a reação A em cálculos B3LYP/def2-TZVP

	DKH2		ZORA		RECP		REF [⁴⁷]	
	Dupleto	Quarteto	Dupleto	Quarteto	Dupleto	Quarteto	Dupleto	Quarteto
H ₂ +PtO ₂	-14,88	0,00 ^a	-10,71	0,00 ^a	-9,26	0,00 ^a	-0,57	0,00 ^a
IM1	-32,09	-16,29	-23,92	-15,03	-21,90	-15,37	-19,37	-18,87
TS1	-18,30	-4,26	-14,19	-4,80	-12,67	-5,00	-9,58	-8,83
IM 2	-77,11	-56,20	-74,27	-56,53	-73,68	-57,17	-74,72	-62,62
TS 2	-55,06	-44,05	-50,73	-43,87	-50,26	-45,82	-52,83	-50,07
IM 3	-92,24	-101,43	-91,10	-103,18	-91,16	-106,95	-95,30	-112,80
H ₂ O+PtO ⁺	-22,26	-47,39	-23,99	-50,53	-25,27	-55,04	-32,67	-63,19

^a Espécies assumidas como referência para a determinação das energias relativas em cada caso.

Pela tabela acima é possível verificar mais uma vez que há uma concordância maior entre os resultados apresentados pelos tratamentos ZORA e RECP, com variação média, em módulo, inferior a 1,7 kcal mol⁻¹. Por sua vez, comparando o método DKH2 com RECP, é possível observar variação média entre 2,5 (quarteto) e 4,8 (duplete) kcal mol⁻¹. As diferenças médias obtidas entre a aproximação RECP e os valores de Tong *et.al.*⁴⁷ são de cerca de 4 kcal mol⁻¹, independente da multiplicidade. Estas ocorrem devido à mudança de base de valência nos cálculos, uma vez que o mesmo RECP foi adotado em ambos os casos. Assim, comparando estes dados, verifica-se que tais resultados estão mais distantes daqueles dos métodos DKH e ZORA. Desta forma, nota-se que o conjunto de base de valência tem um papel significativo na explicação de grande parte da variação entre as energias encontradas. Por sua vez, a Tabela 4 apresenta os valores das energias de ativação encontrados em cada caso analisado.

Tabela 4 – Valores das barreiras de energia (kcal mol^{-1}) obtidas em diferentes aproximações relativísticas

	DKH2		ZORA		RECP		REF [47]	
	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto
TS1	13,78	12,03	9,74	10,23	9,23	10,37	9,79	10,04
TS2	22,05	12,15	23,54	12,66	23,42	11,35	21,89	12,55

Em relação à primeira barreira de ativação, é possível observar que a aproximação DKH2 fornece valores ligeiramente maiores, entre 2 e 5 kcal mol^{-1} , em ambas as multiplicidades. Por sua vez, na segunda barreira para o duplete, os métodos ZORA e RECP possuem resultados bem próximos, os quais são cerca de 1,5 kcal mol^{-1} maiores que aqueles encontrados em nível DKH2. Por outro lado, os resultados obtidos pelos métodos DKH2 e ZORA para o quarteto são bastante concordantes entre si, cerca de 12 kcal mol^{-1} , com variação ao redor de 0,5 kcal mol^{-1} . Apesar das variações nas energias individuais, a aproximação utilizada por Tong *et.al.* não apresenta desvios significativos ao tratamento com RECP aqui efetuado para as barreiras de ativação, tendo uma variação média próxima a 0,9 kcal mol^{-1} .

Por fim, independente da aproximação relativística utilizada, pode-se analisar que a reação A ocorre da seguinte forma: $\text{H}_2 + {}^2\text{PtO}_2^+ \rightarrow {}^2\text{IM1} \rightarrow {}^2\text{TS1} \rightarrow {}^2\text{IM2} \rightarrow {}^2\text{TS2} \rightarrow {}^4\text{IM3} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + {}^4\text{PtO}$. A Figura 10 apresenta o gráfico com as energias relativas na multiplicidade preferencial, em cada ponto da reação, DKH2, ZORA e RECP.

Figura 10 – Energia relativa para cada aproximação relativística na multiplicidade preferencial ao longo da reação A em nível B3LYP/def2-TZVP

Pode-se observar que as variações mais significativas entre os métodos ocorreram nos reagentes e no primeiro intermediário. Entretanto, após o primeiro estado de transição, os valores obtidos são bastante concordantes entre si, principalmente ao analisar os valores de ZORA e RECP. Nestas duas aproximações, as maiores variações ocorrem nos dois últimos pontos, com variações de cerca de 4 kcal mol⁻¹. Assim, pode-se dizer que os três métodos relativísticos aqui analisados apresentam resultados semelhantes de forma geral.

4.2. Reação B

Todas as estruturas apresentaram convergência para o funcional B3LYP ao se usar as funções de base def2-TZVP. Novamente, não houve nenhum problema em relação à caracterização dos pontos de sela obtidos nos estados de transição.

Assim, as Figuras 11, 12 e 13 apresentam os resultados obtidos para a multiplicidade duplete com este nível de cálculo ao se utilizar a aproximação DKH2, ZORA e RECP, respectivamente. Os reagentes desta reação são PtO⁺ e H₂, enquanto os produtos são Pt⁺ e H₂O.

Figura 11 – Estruturas otimizadas para a reação B (duplete) em nível DKH2-B3LYP/def2-TZVP

Figura 12 – Estruturas otimizadas para a reação B (duplete) em nível ZORA-B3LYP/def2-TZVP

Figura 13 – Estruturas otimizadas para a reação B (duplete) em nível RECP-B3LYP/def2-TZVP

A reação se processa de forma semelhante ao que ocorre para a Reação A, vista anteriormente. Em cada estado de transição ocorre o rompimento da ligação de cada hidrogênio ligado à platina e a formação de uma ligação do hidrogênio com o oxigênio. Da mesma forma que ocorreu para a reação A, houve mudanças em relação às estruturas otimizadas por meio dos três métodos aqui efetuados. Para o ${}^2\text{TS}1$, as variações da distância entre o hidrogênio e o oxigênio que estão prestes a se ligar são de até 0,02 Å. Por sua vez, tais distâncias variam em até 0,05 Å no caso de ${}^2\text{TS}2$. Outra vez, cabe ressaltar que os estados de transição foram caracterizados pela presença de uma única frequência imaginária. Para esta reação também foram feitos cálculos adicionais com o algoritmo IRC,⁵⁵ que confirmaram as estruturas de transição encontradas para as etapas indicadas, conectando IM1 a IM2 via TS1 e IM2 com IM3 por meio de TS2.

Da mesma forma, as Figuras 14, 15 e 16 foram obtidas ao se utilizar a aproximação DKH2, ZORA e RECP, respectivamente, para o estado quarteto. Novamente, os reagentes desta reação são PtO^+ e H_2 e os produtos são Pt^+ e H_2O .

Figura 14 – Estruturas otimizadas para a reação B (quarteto) em nível DKH2-B3LYP/def2-TZVP

Figura 15 – Estruturas otimizadas para a reação B (quarteto) em nível ZORA-B3LYP/def2-TZVP

Figura 16 – Estruturas otimizadas para a reação B (quarteto) em nível RECP-B3LYP/def2-TZVP

Neste caso, as três aproximações apresentaram distâncias muito semelhantes entre o oxigênio e o hidrogênio destacados nas figuras para o TS1 e TS2, com desvios máximos de até 0,02 Å. Entretanto, nota-se outra vez que a aproximação DKH2 fornece distâncias O-H menores que aquelas das outras duas aproximações.

Neste mecanismo, os cálculos demonstram que a multiplicidade duplato se torna energeticamente favorável logo na etapa inicial da reação global (passagem dos reagentes para o primeiro intermediário da reação). A Figura 17 ilustra a curva de

energia potencial relacionada a esta reação para as duas multiplicidades em estudo obtidas em nível DKH2 – B3LYP/def2-TZVP.

Figura 17 – Perfil energético da reação B em nível DKH2 – B3LYP/def2-TZVP

A inversão da multiplicidade preferencial na primeira etapa também foi observada nos gráficos feitos com a aproximação ZORA e RECP, Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 18 – Perfil energético da reação B em nível ZORA – B3LYP/def2-TZVP

Figura 19 – Perfil energético da reação B em nível RECP – B3LYP/def2-TZVP

Para as três aproximações aqui analisadas, a barreira em TS1 é de 23-25 kcal mol⁻¹ para o quarteto e 15-17 kcal mol⁻¹ para o duplete. Por sua vez, em TS2 tem-se barreiras entre 24-28 kcal mol⁻¹ para o quarteto e 6-9 kcal mol⁻¹ para o duplete.

A Tabela 5 mostra os valores relativos obtidos para os três métodos aqui investigados, além do valor determinado por Tong *et.al.* com B3LYP, conjunto de base do tipo duplo-zeta com RECP de Stuttgart para platina e 6-311+G (2d,2p) para oxigênio e hidrogênio.

Tabela 5 – Energias relativas (kcal mol⁻¹) obtidas para a reação B em cálculos B3LYP/ def2-TZVP

	DKH2		ZORA		RECP		REF [47]	
	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto
H ₂ +PtO	25,13	0,00 ^a	26,54	0,00 ^a	29,77	0,00 ^a	30,53	0,00 ^a
IM1	-25,34	-4,39	-23,48	-3,21	-20,96	-1,32	-22,15	-3,32
TS1	-8,25	21,02	-7,56	20,21	-5,77	22,31	-7,53	20,60
IM 2	-58,74	-26,99	-58,45	-27,48	-57,33	-27,08	-59,53	-29,40
TS 2	-30,77	-18,21	-32,66	-20,36	-33,49	-20,83	-37,24	-1,81
IM 3	-71,68	-41,36	-75,20	-45,52	-75,17	-48,30	-84,29	-51,24
H ₂ O + Pt ⁺	-25,08	-8,66	-29,07	-13,02	-33,95	-16,51	-41,89	-23,48

^aEspécies assumidas como referência para a determinação das energias relativas em cada caso.

Os métodos que tratam todos os elétrons, DKH2 e ZORA, apresentam variações médias entre si, em módulo, de cerca de 2 kcal mol⁻¹ independente da multiplicidade

considerada. As diferenças energéticas entre ZORA e RECP são da mesma ordem. Entretanto, estes desvios são maiores para o par DKH2 e RECP, na ordem de 4 kcal mol⁻¹ para o duplete e 3 kcal mol⁻¹ para o quarteto. Os resultados de Tong diferem dos cálculos deste trabalho por cerca de 4-5 kcal mol⁻¹. As energias de ativação de cada etapa do processo foram calculadas para todos os casos apresentados e estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores da energia (kcal mol⁻¹) de transição obtidos para a reação B

	DKH2		ZORA		RECP		REF [47]	
	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto	Duplete	Quarteto
TS1	17,09	25,42	15,92	23,42	15,18	23,63	14,62	23,92
TS2	27,97	8,77	25,79	7,12	24,04	6,26	22,29	27,59

As barreiras de ativação obtidas pelo método DKH2 são entre 1 e 4 kcal mol⁻¹ maiores que aquelas obtidas com ZORA e RECP. Em relação ao método RECP, observa-se uma variação maior que 21 kcal mol⁻¹ entre nossos valores e os resultados de Tong e colaboradores para o ⁴TS2. Tal fato ressalta novamente a importância do conjunto de base de valência para uma descrição adequada de tais energias, uma vez que o mesmo RECP de Stuttgart foi usado em ambos os casos.

Finalmente, independente da aproximação relativística utilizada, pode-se analisar que a reação B ocorre da seguinte forma: H₂ + ⁴PtO₂⁺ → ²IM1 → ²TS1 → ²IM2 → ²TS2 → ²IM3 → H₂O + ²PtO. A Figura 20 apresenta o gráfico com as energias relativas na multiplicidade preferencial, em cada ponto da reação, para as diferentes aproximações relativísticas analisadas.

Figura 20 – Energia relativa para cada aproximação relativística na multiplicidade preferencial ao longo da reação B em nível B3LYP/def2-TVZP

Pela figura anterior, fica evidente que as aproximações utilizadas neste estudo levam a pequenas diferenças energéticas, com uma maior variação entre elas nos produtos da reação. Entretanto, todas apresentam a mesma tendência ao longo do caminho analisado.

De forma geral, pode-se perceber que as três aproximações relativísticas utilizadas, RECP, DKH2 e ZORA, forneceram uma abordagem similar das geometrias e energias de reação (desde que sejam usados mesmos conjuntos de base para a região de valência). Porém, a aproximação DKH2 mostrou uma tendência de encurtamento das ligações Pt-O que não está em boa concordância com os dados experimentais da molécula de PtO. Além disto, comparando ZORA e RECP, a grande vantagem do tratamento com potenciais efetivos de caroço está numa demanda menor por recursos computacionais em relação aos tratamentos com todos os elétrons. Tal resultado reforça o ponto apresentado por Schwerdtfeger de que os pseudopotenciais simulam de maneira satisfatória métodos mais avançados para se tratar os efeitos relativísticos.⁵⁶ As maiores alterações entre os resultados DKH2 e ZORA ou RECP para a reação A provavelmente se deve a problemas de contaminação de spin, que são mais relevantes neste caso. Entretanto, devido a limitações do programa DIRAC para o estudo de sistemas contendo camada aberta com DFT, não foi possível realizar cálculos mais avançados para efeitos comparativos, como aqueles com o formalismo de quatro componentes.

5. Conclusões

As duas reações estudadas tiveram seus mecanismos reacionais devidamente caracterizados pelos métodos aqui propostos para análise. Observou-se a variação da multiplicidade preferencial em ambas as reações globais, que ocorre nas mesmas etapas independentemente do método utilizado.

Assim, de forma geral, pode-se perceber que a aproximação RECP é a mais recomendada para os estudos das reações realizados neste trabalho (ao menos para a obtenção das geometrias dos estados estacionários). Isto porque os resultados obtidos são muito semelhantes aos advindos das aproximações mais complexas de dois componentes, como DKH2 e ZORA, com a grande vantagem que o tratamento com pseudopotenciais apresenta uma menor demanda por recursos computacionais. Entretanto, deve-se ressaltar que as diferenças de energia encontradas entre os resultados das três aproximações relativísticas aqui consideradas não são desprezíveis se o objetivo do estudo for a determinação das constantes de velocidade.

Por outro lado, foi possível perceber também que as estruturas otimizadas pelo método relativístico DKH2 apresentam diferenças mais significativas nas distâncias de ligação quando comparadas àquelas encontradas entre os outros dois métodos aqui analisados, em especial para a determinação do comprimento da ligação Pt-O. Além disto, o encurtamento das ligações Pt-O visto com DKH2 não está em acordo com dados experimentais para o óxido de platina (II), onde RECP e ZORA fornecem valores mais acurados.

Capítulo 2 - Estudo da barreira de inversão dos compostos XH_3 dos elementos do grupo 15

1. Introdução

As barreiras de inversão da estrutura piramidal de compostos do grupo 15 foram alvos de análise nesta tese. O exemplo deste tipo de barreira mais conhecido é a inversão da amônia (Figura 21), popularmente conhecida como efeito “guarda-chuva”, na qual a estrutura do composto é convertida de piramidal (C_{3v}) para sua forma inversa por meio de um estado de transição de estrutura trigonal planar (D_{3h}).

Figura 21 – Modelo da barreira de inversão da amônia

O valor experimental desta barreira para a amônia é de cerca de 5,2 - 5,4 kcal mol⁻¹.^{57,58} Por sua vez, a fosfina (PH₃) possui uma barreira de inversão maior para o mesmo processo, da ordem de 31,55 kcal mol⁻¹.⁵⁹ Esta grande diferença ocorre em virtude da hibridização do átomo central, sendo que no nitrogênio ocorre a variação de sp^3 para sp^2 ao longo do processo de inversão. Por sua vez, para o fósforo e, conseqüentemente, para os demais átomos do grupo 15, a estrutura piramidal é racionalizada como resultado de uma hibridização p^3 .

Apesar de o processo ser analisado em um sistema mais simples, no qual um átomo central está ligado a três hidrogênios, esta inversão estrutural certamente pode ocorrer em sistemas maiores contendo outros substituintes mais complexos.⁶⁰ A determinação desta barreira já foi realizada por muitos métodos experimentais e teóricos.

Por sua vez, sabe-se que as propriedades químicas dos elementos superpesados, com número atômico maior que 103, podem ser fortemente influenciadas pelos efeitos relativísticos, ocasionando grandes diferenças quando comparadas aos outros elementos

mais leves da mesma família. Desta forma, incluiu-se na análise aqui proposta o elemento moscóvio, um membro da família do nitrogênio que apresenta número atômico 115.

Desta forma, o estudo da barreira de inversão da estrutura piramidal dos hidretos do grupo 15 é um bom modelo, por conta da sua simplicidade, para a avaliação dos parâmetros reacionais cinéticos por tratamentos relativísticos avançados. Então, neste caso, é possível fazer os cálculos com o formalismo de quatro componentes uma vez que os sistemas envolvidos são todos de camada fechada.

2. Objetivos

O objetivo central deste estudo é analisar os efeitos relativísticos sobre as barreiras de inversão de moléculas XH_3 ($X = N, P, As, Sb, Bi$ e Mc), como determinados por diferentes aproximações relativísticas. Valores acurados das energias serão encontrados por meio de cálculos com Teoria de Pares Acoplados (*Coupled Cluster* - CC) em conjunto com o uso das funções de base RPF-4Z. Desta forma, este trabalho deve providenciar uma referência importante sobre os efeitos relativísticos para uma propriedade fundamental em cinética química. Além disto, o hidreto contendo o elemento superpesado Moscóvio, McH_3 , foi analisado pela primeira vez.

3. Metodologia

Todos os cálculos foram realizados no programa DIRAC 14,⁶¹ considerando o valor padrão para a velocidade da luz de 137,0359988 u.a. e o modelo finito Gaussiano de carga nuclear. As integrais intereletrônicas envolvendo apenas funções do tipo “*small*”, (SS|SS), foram substituídas por um tratamento aproximado, calculado como um termo de repulsão clássico por meio das cargas atômicas dos componentes “*small*”, para minimizar o custo computacional sem grandes perdas na representação da estrutura eletrônica.⁶²

Assim, neste estudo, foram realizados cálculos de otimização de geometria em nível DFT, funcional B3LYP, e conjunto de funções de base RPF-4Z⁶³ para todos os compostos em duas conformações, o estado fundamental, C_{3v} (piramidal), e o estado de

transição, D_{3h} (trigonal planar). Os conjuntos de funções de base foram utilizados na sua forma descontraída. Tais otimizações foram realizadas em dois níveis de cálculo, com a aproximação não-relativística (NR) e por meio do formalismo de quatro componentes com o Hamiltoniano de Dirac-Coulomb (DC), resultando nas geometrias de equilíbrio NR-B3LYP/RPF-4Z e DC-B3LYP/RPF-4Z. Na sequência, foram realizados cálculos em geometrias modificadas das obtidas em equilíbrio (variação atômica de 0,01 Å) para a verificação do ponto de sela do estado de transição previamente encontrado.

Após esta etapa, foram realizados cálculos por meio da Teoria de Pares Acoplados com excitações simples e duplas explícitas e triplas perturbativas, CCSD-T, para as estruturas previamente otimizadas com DC-B3LYP/RPF-4Z, a fim de determinar os valores para as barreiras de inversão de cada composto. Nesta fase, foi utilizado novamente o tratamento de quatro componentes (Hamiltoniano DC), além das aproximações relativísticas de dois componentes, ZORA4, DKH2 e transformação exata, X2C e X2C-MMF (*Molecular Mean-Field*). Em alguns casos, o acoplamento spin-órbita (*spin-free* - SF) não foi considerado. Tais valores foram comparados ainda com resultados não-relativísticos (NR). O espaço ativo de cada molécula foi composto por elétrons das camadas de valência e sub-valência, conforme Tabela 7. Todos os cálculos CC (átomos e moléculas) também empregaram *spinors* virtuais com energia até 20,0 u.a. para definir o espaço ativo.

Tabela 7 – Orbitais ocupados do átomo do grupo 15 que foram incluídos no espaço ativo e número de elétrons de cada molécula considerado nos cálculos CCSD.

Moléculas	Orbitais do átomo central	Número de elétrons
NH ₃	$1s^2 2s^2 2p^3$	10
PH ₃	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	16
AsH ₃	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$	26
SbH ₃	$4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$	26
BiH ₃	$5p^6 6s^2 5d^{10} 6p^3$	24
McH ₃	$7s^2 6d^{10} 7p^3$	18

O tratamento via Teoria de Pares Acoplados no espaço de Fock (FSCC – Fock-Space Coupled Cluster) foi realizado para obter a energia eletrônica dos cátions X^+ ($X = N, P, As, Sb, Bi$ e Mc) por meio de cálculos de referência realizados com os cátions com camada fechada X^{3+} seguidos da determinação da afinidade eletrônica para adição de dois elétrons. De forma consistente, para os cálculos atômicos, foram considerados o seguinte número de elétrons no espaço ativo: 4 (N^{3+}), 10 (P^{3+}), 12 (Mc^{3+}), 18 (Bi^{3+}) ou

20 (As^{3+} e Sb^{3+}). O potencial de ionização do moscóvio foi determinado por cálculos FSCC usando o Mc^+ como referência.

4. Resultados e discussões

O estudo sobre as barreiras de inversão foi selecionado de forma que os métodos mais avançados para tratamento de efeitos relativísticos pudessem ser utilizados. Por meio desta análise, foi possível verificar o aumento da importância dos efeitos relativísticos ao longo da família do grupo 15, bem como o desempenho das aproximações relativísticas disponíveis baseadas no formalismo de dois componentes.

Inicialmente, foi realizada a otimização das geometrias de todas as estruturas XH_3 ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ e Bi) em duas conformações, C_{3v} (piramidal) e D_{3h} (trigonal planar), por meio dos métodos DC-B3LYP, DC-SF-B3LYP e NR-B3LYP em conjunto com funções de base RPF-4Z. Desta forma, é possível observar os efeitos relativísticos nos comprimentos e ângulos de ligação destes sistemas. O arranjo preferencial dos compostos do tipo XH_3 é piramidal, o que é facilmente explicável por meio da teoria de repulsão dos pares da camada de valência. Os dados obtidos por estas otimizações encontram-se na Tabela 8, juntamente com os respectivos dados experimentais.

Tabela 8 – Estruturas experimentais e otimizadas (distâncias em Å e ângulos em graus) em nível NR-B3LYP/RPF-4Z, DC-SF-B3LYP/RPF-4Z e DC-B3LYP/RPF-4Z

	NR-B3LYP/RPF-4Z			DC-SF-B3LYP/RPF-4Z			DC-B3LYP/RPF-4Z			Exp. ^a	
	C_{3v}		D_{3h}	C_{3v}		D_{3h}	C_{3v}		D_{3h}	C_{3v}	
Molécula	r_{XH}	θ_{XHX}	r_{XH}	r_{XH}	θ_{XHX}	r_{XH}	r_{XH}	θ_{XHX}	r_{XH}	r_{XH}	θ_{XHX}
NH_3	1,012	107,5	0,997	1,012	107,5	0,997	1,012	107,4	0,996	1,012	106,7
PH_3	1,420	93,5	1,381	1,420	93,5	1,381	1,420	93,4	1,381	1,420	93,3
AsH_3	1,524	92,2	1,469	1,523	91,9	1,464	1,522	91,9	1,464	1,511	92,1
SbH_3	1,723	92,0	1,665	1,716	91,4	1,649	1,716	91,4	1,650	1,704	91,6
BiH_3	1,817	91,9	1,754	1,794	90,6	1,706	1,795	90,7	1,713	1,778	90,3
McH_3	1,954	91,8	1,893	1,906	90,6	^b	1,928	91,3	^b	-	-

^a Referências [54,64];

^b O alto caráter multiconfiguracional das estruturas planares não permitiu alcançar uma definição conclusiva para este caso.

A escolha pela realização da otimização de geometria por um método mais simples, B3LYP, é justificada em virtude da alta demanda computacional que os cálculos de quatro componentes exigem. Além disto, o método selecionado é

amplamente utilizado com sucesso para este fim. Assim, ao analisar as estruturas obtidas, percebe-se claramente que os valores calculados são bastante concordantes com os resultados experimentais,^{54,64} validando o protocolo adotado. As diferenças máximas para DC-B3LYP/RPF-4Z são da ordem de 0,017 Å (BiH₃) e 0,7° (NH₃). Pode-se observar também que os efeitos relativísticos escalares apresentam a tendência de diminuir os comprimentos e ângulos de ligação. Além disto, verifica-se que não há grande variação nestes parâmetros geométricos por conta do acoplamento spin-órbita (diferença entre DC-SF e DC) até a bismutina. Tal fato indica que os efeitos relativísticos do acoplamento spin-órbita não são um fator que afeta de forma significativa os comprimentos e ângulos de ligação, com exceção da estrutura C_{3v} do McH₃, onde foram encontrados aumentos de 0,022 Å e 0,7° devidos ao acoplamento spin-órbita. Os menores comprimentos de ligação encontrados nas estruturas D_{3h} em comparação com as distâncias nas estruturas piramidais ocorrem pelo fato do caráter *s* dos orbitais de valência do átomo central ser mais significativo nas ligações formadas neste primeiro tipo de arranjo molecular (hibridização *sp*²) quando comparado com o que ocorre nas estruturas C_{3v} (hibridização *sp*³ ou *p*³).⁶⁵

O estado fundamental do hidreto de elemento superpesado, McH₃, também é caracterizado como uma estrutura C_{3v}. Além disto, o cálculo NR-B3LYP indicou que o estado de transição deste sistema é trigonal planar. Porém, ao tentar realizar a otimização da geometria do estado de transição correspondente ao McH₃ com o tratamento de quatro componentes, os resultados apontaram para uma possível geometria em forma de T. Entretanto, nós observamos indícios de um alto caráter multiconfiguracional nas geometrias planares deste composto, inclusive para aquela encontrada em forma de T. Por esta razão, nós acabamos por remover o composto contendo o elemento superpesado da análise sobre sua barreira de inversão.

Entretanto, decidimos obter alguns dados adicionais sobre o McH₃. Assim, as energias de atomização dos compostos no seu estado fundamental foram determinadas por meio de cálculos X2C-MMF-CCSD/RPF-4Z feitos com as estruturas piramidais otimizadas em nível DC-B3LYP/RPF-4Z. Os valores experimentais destas energias diminuem ao longo do grupo, variando entre 297,3 kcal mol⁻¹ para o NH₃ até 158,6 kcal mol⁻¹ para o BiH₃. A Tabela 9 apresenta os resultados calculados e experimentais para todos os sistemas avaliados.

Tabela 9 – Energia de atomização (ΣD_e) dos compostos XH_3 ($X = N, P, As, Sb, Bi$ e Mc) e potencial de ionização (PI) dos elementos do grupo 15

Compostos	PI (eV) ^a	ΣD_e (kcal mol ⁻¹)	
		X2C-MMF-CCSD/RPF-4Z ^b	Experimental ^c
NH ₃	14,5	286,2	297,3
PH ₃	10,5	228,9	242,0
AsH ₃	9,8	217,0	219,2
SbH ₃	8,6	194,9	193,6
BiH ₃	7,3	157,8	158,6
McH ₃	5,5 ^d	90,8	-

^a Ref. 54;

^b Calculado para cada composto juntamente com os resultados das espécies H e X⁺ e o valor de PI;

^c A partir de dados de ΣD_0 e energias do ponto zero estimadas por meio de medidas de frequências vibracionais das Refs. 37,54,66-68;

^d Obtido pela afinidade eletrônica em um cálculo FSCCSD-X2C-MMF/RPF-4Z usando o cátion X⁺ como referência.

Pela tabela anterior, percebe-se uma grande concordância entre os resultados teóricos e experimentais. O maior desvio ocorre para a fosfina (13,1 kcal mol⁻¹). Desta forma, observa-se que o McH₃, com energia de atomização de 90,8 kcal mol⁻¹, é previsto como sendo o hidreto de grupo 15 menos estável entre aqueles estudados.

Na sequência, a Tabela 10 mostra a análise de população de Mulliken dos orbitais ligantes e dos pares isolados para todas as estruturas investigadas, segundo resultados obtidos em nível DC-B3LYP/RPF-4Z.

Tabela 10 – Análise de população de Mulliken dos quatro orbitais ocupados de maior energia em XH_3 ($X = N, P, As, Sb, Bi$ e Mc) a partir de cálculos DC-B3LYP/RPF-4Z.

Molec.		Orbitais ligantes				Par isolado ^a				Soma dos pares isolados e orbitais ligantes			
		s	p _z ^b	p	s+p	s	p _z ^b	p	s+p	s	p _z ^b	p	s+p
NH ₃	C _{3v}	1,36	0,05	2,31	3,67	0,23	1,65	1,65	1,88	1,59	1,70	3,96	5,55
	D _{3h}	1,43	0,00	2,18	3,61	0,00	1,90	1,90	1,90	1,43	1,90	4,08	5,51
PH ₃	C _{3v}	1,39	0,06	2,01	3,40	0,35	1,34	1,34	1,69	1,74	1,40	3,36	5,09
	D _{3h}	1,49	0,00	1,90	3,39	0,00	1,96	1,96	1,96	1,49	1,96	3,86	5,35
AsH ₃	C _{3v}	1,49	0,04	1,83	3,31	0,31	1,27	1,27	1,58	1,79	1,31	3,10	4,89
	D _{3h}	1,52	0,00	1,72	3,24	0,00	1,97	1,97	1,97	1,52	1,97	3,69	5,21
SbH ₃	C _{3v}	0,33	1,21	2,89	3,22	1,50	0,04	0,04	1,54	1,82	1,25	2,94	4,76
	D _{3h}	1,50	0,00	1,64	3,14	0,00	1,97	1,97	1,97	1,50	1,97	3,61	5,11
BiH ₃	C _{3v}	0,22	1,13	2,81	3,03	1,64	0,02	0,02	1,66	1,86	1,14	2,83	4,69
	D _{3h}	1,60	0,04	1,60	3,20	0,00	1,89	1,90	1,90	1,60	1,93	3,49	5,09
McH ₃	C _{3v}	0,07	0,95	2,67	2,75	1,83	0,00	0,00	1,83	1,90	0,95	2,68	4,58

^a Definido aqui como o orbital que apresenta a maior população atribuída ao átomo central

^b O eixo cartesiano z está alinhado ao eixo de simetria C₃.

Inicialmente, como esperado, pode-se ver que o par isolado é interpretado como um orbital p puro atribuído ao átomo X na estrutura planar do estado de transição. Além disto, este orbital de par isolado é composto de uma mistura dos orbitais s e p de X nas geometrias piramidais dos hidretos dos elementos leves do grupo 15 (NH_3 , PH_3 e AsH_3). Por outro lado, os cálculos de quatro-componentes indicam que o caráter do par isolado muda radicalmente na estrutura piramidal dos hidretos contendo os elementos mais pesados do grupo (SbH_3 , BiH_3 e McH_3), tornando-se agora um orbital s quase puro localizado nos átomos centrais. Além disto, os orbitais ligantes nas estruturas D_{3h} sempre apresentam maiores contribuições dos orbitais s de X quando comparados aos respectivos orbitais ligantes nas geometrias C_{3v} . Assim, estas descobertas suportam claramente a visão da hibridização p^3 para os orbitais ligantes na conformação piramidal do estado fundamental de SbH_3 , BiH_3 e McH_3 , enquanto pode-se esperar uma hibridização próxima a sp^3 para amônia e algo entre sp^3 e p^3 para os orbitais ligantes em PH_3 e AsH_3 . O aumento observado na contribuição s do átomo central nos orbitais ligantes ao migrar do estado fundamental piramidal para a estrutura trigonal planar também explica o concomitante encurtamento da ligação $X-H$ visto nesta mesma mudança de conformação ($C_{3v} \rightarrow D_{3h}$).

O comprimento de ligação $X-H$ dos compostos analisados sofre variações devido aos efeitos relativísticos. Tal comprimento sofre um encurtamento em virtude da contração relativística. Estas contrações para AsH_3 , SbH_3 e BiH_3 são mais significativas para as estruturas trigonais planares do que para as piramidais, conforme é possível observar na Figura 22. Tal fato demonstra que a contração relativística, neste caso, é maior para os orbitais do tipo s do que para os do tipo p .

Figura 22 – Contração relativística do comprimento de ligação para as estruturas piramidal e trigonal planar dos compostos AsH_3 , SbH_3 e BiH_3 de acordo com os cálculos em nível DC e NR B3LYP/RPF-4Z.

A partir das estruturas encontradas nas duas simetrias distintas, foram realizados cálculos mais avançados, CCSD com contribuições triplas perturbativas, para a determinação das energias dos sistemas em estudo, com a finalidade de se calcular as barreiras de inversão em cada molécula. A Tabela 11 apresenta os dados obtidos em nível CCSD-T/RPF-4Z para as barreiras de ativação nas diferentes aproximações relativísticas adotadas neste estudo. Cabe ressaltar que as correções das energias de ponto zero não foram adicionadas aos valores apresentados. Além disto, o maior valor do diagnóstico T1 encontrado nestes cálculos foi de 0,020, o que está dentro da faixa de segurança para métodos monorreferenciais, como aqueles empregados aqui. A estrutura piramidal do McH_3 apresenta um valor para T1 de cerca de 0,020 – 0024.

Tabela 11 – Valores das barreiras de inversão (kcal mol^{-1}) obtidos com cada aproximação relativística em nível CCSD-T/RPF-4Z.

Compostos	NR	DKH2-SF	DKH2	ZORA4	X2C-SF	X2C	X2C-MMF	DC-SF	DC
NH_3	5,10	5,15	5,15	5,16	5,15	5,15	5,16	5,16	5,16
PH_3	32,96	33,40	33,40	33,41	33,40	33,40	33,41	33,41	33,41
AsH_3	38,08	40,27	40,22	40,25	40,26	40,23	40,26	40,29	40,25
SbH_3	38,73	43,90	43,61	43,69	43,86	43,67	43,70	43,90	43,70
BiH_3	40,53	58,71	55,54	55,83	58,23	55,78	55,86	58,36	55,86

Inicialmente, é importante avaliar que as excitações triplas perturbativas em DC-CCSD-T resultam em uma diminuição das barreiras em comparação aos dados obtidos

em nível DC-CCSD (Apêndice A), exceto para a amônia, com contribuições de 0,11 (NH_3), -0,34 (PH_3), -0,27 (AsH_3), -0,51 (SbH_3) e -0,85 (BiH_3) kcal mol^{-1} . Tais valores representam um efeito entre 0,7 até 2,0% nas barreiras de inversão. Assim, pode-se reforçar a ideia de que métodos monorreferenciais são suficientes para as determinações aqui realizadas. As variações entre o método DC-CCSD-T e o tradicional DC-CCSD(T) são praticamente desprezíveis (entre 0,01 até 0,02 kcal mol^{-1}). Os dados obtidos em nível DC-CCSD(T) também se encontram em Apêndice.

O cálculo DC-CCSD-T/RPF-4Z aqui realizado aponta uma barreira de inversão para a amônia de 5,16 kcal mol^{-1} , sendo que este resultado está bem próximo aos dados experimentais que são da ordem de 5,24 e 5,39 kcal mol^{-1} .^{57,58} Além disso, Puzzarini conduziu uma determinação acurada da barreira de inversão para a amônia, por meio de cálculos em nível NR-CCSD(T) com uma extrapolação para um conjunto de base completo e incluindo contribuições de correlação caroço-valência, obtendo um valor de 5,03 kcal mol^{-1} .⁶⁹ Assim, uma variação de 1,4% foi determinada entre este resultado e o dado aqui obtido para o tratamento não-relativístico. Do mesmo modo, Puzzarini também determinou a barreira do PH_3 , obtendo um valor de 33,3 kcal mol^{-1} . Novamente, o resultado obtido por este trabalho, 33,0 kcal mol^{-1} (NR-CCSD-T/RPF-4Z), apresentou uma ótima concordância, com variação de cerca de 1%.

Na literatura, os melhores valores determinados para a barreiras de inversão dos demais compostos foram feitos por Reimers *et al.*, que escolheram o método CCSD(T) com o conjunto de funções de base aug-cc-pwCVQZ (com RECPs para As, Sb e Bi), obtendo 40,6; 44,2 e 58,8 kcal mol^{-1} para AsH_3 , SbH_3 e BiH_3 , respectivamente.⁷⁰ Estes dados devem ser comparados com os resultados em nível DC-SF-CCSD(T)/RPF-4Z, apresentando, assim, desvios de cerca de 0,7%.

Os valores obtidos pelo método NR na Tabela 11 mostram que as barreiras aumentam significativamente entre NH_3 até AsH_3 , não apresentando porém grandes variações a partir da arsina até o BiH_3 (entre 38 e 41 kcal mol^{-1}). Este fato está em grande desacordo ao observado com métodos relativísticos mais avançados, que apontam para um aumento gradual das barreiras dos compostos estudados ao longo de toda a família do grupo 15, entre 5,2 e 55,9 kcal mol^{-1} da amônia até a bismutina. Tal comportamento pode ser melhor avaliado pela Figura 23.

Figura 23 – Barreira de inversão piramidal (kcal mol^{-1}) obtida por DC e NR-CCSD-T/RPF-4Z

Assim, como esperado, a variação nesta propriedade devido aos efeitos relativísticos é menor para NH₃ e PH₃ (cerca de 1%). Entretanto, o desvio entre as aproximações NR e DC aumentam com o aumento do número atômico do elemento central, alcançando 5,4% e 11,4% para AsH₃ e SbH₃, respectivamente. Finalmente, a maior diferença foi obtida para o BiH₃, composto no qual o efeito relativístico altera a barreira em 15,1 kcal mol^{-1} , ou seja, o correspondente a 27,1%. Tais variações são cruciais em cinética química, uma vez que as velocidades de reação apresentam dependência exponencial com quantidades diretamente correlacionadas com estas barreiras de energia. Assim, em geral, os resultados obtidos nesta tese demonstram que as aproximações não-relativísticas não são capazes de fornecer diferenças energéticas acuradas para estudos de cinética química no caso de reações envolvendo compostos de elementos do terceiro período em diante.

As contribuições à energia pelos efeitos relativísticos podem ainda ser divididas em dois tipos. As diferenças entre os cálculos DC-SF e NR representam os efeitos relativísticos escalares. Por sua vez, as diferenças entre DC e DC-SF nos dão ideia dos efeitos relativísticos devido ao acoplamento spin-órbita. Pode-se observar que os cálculos obtidos apenas com a inclusão dos efeitos escalares produzem bons resultados de NH₃ até SbH₃. Porém, o método DC-SF fornece uma barreira de 58,4 kcal mol^{-1} para BiH₃, enquanto o tratamento equivalente com acoplamento spin-órbita apresenta um resultado de 55,9 kcal mol^{-1} . No geral, a barreira para a bismutina sofre uma variação de 17,6 kcal mol^{-1} em virtude dos efeitos relativísticos escalares. Para comparação, tem-se

o valor obtido por Schwerdtfeger e colaboradores, que encontraram uma alteração de $19,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ por meio de cálculos RECP para o mesmo composto.

Para entender a razão deste grande aumento da barreira pelos efeitos escalares pode-se considerar a diferença de energia entre os orbitais s e p de valência do elemento central. Então, as correções escalares estabilizam fortemente os orbitais de valência s sem alterar significativamente os orbitais de valência p , e, assim, o gap entre estes orbitais aumenta. Então, os efeitos relativísticos escalares irão desestabilizar preferencialmente as estruturas dos estados de transição, uma vez que elas apresentam uma maior contribuição dos orbitais s de X na hibridização final dos orbitais ligantes (sp^2), em comparação a conformação do estado fundamental, que possui hibridização sp^3 (NH_3) ou p^3 (demais hidretos). Isto ocorre porque o custo energético para atingir a hibridização sp^2 aumenta em virtude de um gap maior entre os orbitais s e p dos elementos do grupo 15. Esta hipótese é suportada pela Figura 24 que demonstra o aumento na barreira devido aos efeitos relativísticos escalares versus os efeitos relativísticos escalares sobre o gap de energia dos orbitais atômicos de valência s e p dos elementos do grupo 15 ($\Delta\epsilon_{sp}$).

Figura 24 – Gráfico de regressão dos efeitos relativísticos escalares na barreira de inversão versus as diferenças no gap de energia entre os orbitais atômicos de valência s e p dos elementos do grupo 15 devido a estes efeitos.

Como previamente comentado, os cálculos com e sem o acoplamento spin-órbita feitos por DC não estão em concordância para BiH_3 , com desvios de $2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (4,5%). Desta forma, o acoplamento spin-órbita diminui a barreira neste caso.

Eventualmente, esta redução poderia tornar a inversão piramidal 66 vezes mais rápida a 300 K. Novamente, pode-se estabelecer uma relação entre esta diminuição da barreira com a mudança de hibridização do átomo central. Neste caso, é melhor utilizar o termo spinors. Então, o acoplamento spin-órbita mantém as energias dos spinors $s_{1/2}$ de valência inalteradas em relação aos valores de DC-SF. Por outro lado, a energia dos orbitais p previamente degenerados dos cálculos atômicos sofre alterações devido aos efeitos do acoplamento spin-órbita, resultando em spinors $p_{1/2}$ mais estáveis e $p_{3/2}$ levemente desestabilizados. Assim, os efeitos sobre a hibridização sp^2 devem ser menores, uma vez que é necessária a mistura dos spinors $s_{1/2}$ e $p_{3/2}$ para atingir tal situação. No entanto, a estrutura piramidal é fortemente desestabilizada em relação ao estado de transição devido a diferença de energia entre os spinors $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$, resultando num aumento do custo energético para a obtenção da hibridização p^3 encontrada nos orbitais ligantes do BiH_3 piramidal.

Finalmente, uma avaliação mais detalhada dos efeitos relativísticos em relação aos métodos de dois componentes pode ser encontrada na Tabela 12, que apresenta as diferenças das barreiras encontradas com relação aos resultados DC e DC-SF.

Tabela 12 – Diferenças das barreiras de ativação (em kcal mol^{-1}) entre as aproximações relativísticas e o formalismo de quatro componentes em nível CCSD-T/RPF-4Z.

Moléculas	Diferenças entre DC-SF		Diferenças entre DC			
	DKH2-SF	X2C-SF	ZORA4	DKH2	X2C	X2C-MMF
NH_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PH_3	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
AsH_3	0,02	0,02	0,00	0,03	0,02	-0,01
SbH_3	-0,01	0,04	0,01	0,09	0,03	0,00
BiH_3	-0,35	0,13	0,03	0,32	0,08	0,00

Os métodos de dois componentes fornecem barreiras de energia satisfatórias para os hidretos de elementos mais leves (NH_3 até SbH_3). Entretanto, os desvios são maiores para o BiH_3 . Nota-se que os métodos ZORA4 e X2C-MMF apresentam excelentes valores para todos os hidretos. Entretanto, vale ressaltar que a aproximação ZORA4 apresenta uma demanda por recursos computacionais que é equivalente àquela do tratamento DC. Já o método X2C mostra um pequeno desvio, menor que $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para BiH_3 . Além disto, DKH2 apresenta a maior variação, com um desvio de $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o mesmo caso. Por fim, a variação SF apresentou desvios similares àquela encontrada com a versão completa dos mesmos métodos.

Outro ponto importante considerado foi o efeito da correlação eletrônica sobre tais barreiras, que pode ser avaliado por meio das diferenças entre os resultados em nível DC-HF e DC-CCSD-T, ambos obtidos com conjuntos RPF-4Z. A Tabela 13 apresenta estes resultados.

Tabela 13 – Valores das barreiras (kcal mol^{-1}) obtidos em níveis DC-HF e DC-CCSD-T e efeito da correlação eletrônica.

Moléculas	DC-HF/ RPF-4Z	DC-CCSD-T/ RPF-4Z	Efeito correlação	Contribuição da correlação (%)
NH ₃	4,71	5,16	0,45	8,64
PH ₃	35,73	33,41	-2,32	-6,69
AsH ₃	41,59	40,25	-1,34	-3,32
SbH ₃	46,23	43,70	-2,53	-5,78
BiH ₃	58,41	55,86	-2,55	-4,56

Com exceção de NH₃, todas as moléculas têm uma diminuição da barreira de inversão ao se incluir os efeitos de correlação eletrônica. No entanto, esta variação não apresenta qualquer relação com o número atômico do elemento central. Em média, a correlação é responsável por uma variação de cerca de 5,8% nas barreiras dos compostos analisados aqui.

5. Conclusões

Os efeitos relativísticos são cruciais para uma determinação acurada dos valores das barreiras da inversão piramidal de hidretos de elementos do grupo 15 contendo átomos intermediários (As e Sb) e pesados (Bi). Além disto, apesar de não termos uma resposta definitiva para o McH₃, os resultados relativísticos preliminares aqui encontrados indicam uma possível geometria em forma de T para o estado de transição desta inversão. Os efeitos relativísticos escalares são mais relevantes para a determinação das barreiras de inversão, aumentando em até $17,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (32%) seu valor. Por sua vez, o acoplamento spin-órbita é significativo na determinação da barreira para o BiH₃, reduzindo seu valor em cerca de $2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (4,5%). Os métodos de dois componentes ZORA4 e X2C-MMF são excelentes alternativas para o formalismo de quatro componentes DC no estudo deste rearranjo geométrico. Entretanto, o método DKH2 apresentou erros elevados para o BiH₃. Diante destes resultados, as questões envolvendo métodos mais simples, de dois componentes, serão estudadas novamente em reações mais desafiadoras.

**Capítulo 3 - Estudos dos efeitos
relativísticos em reações de
decomposição do tipo $\text{HGnF} \rightarrow$
 $\text{Gn} + \text{HF}$ ($\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ e Rn)**

1. Introdução

A descoberta do primeiro composto de gás nobre, XePtF₆, por Neil Bartlett em 1962, foi o ponto de partida para uma revisão na química dos gases nobres, bem como no estudo da natureza destas ligações. Até então se acreditava que estes elementos eram inertes e não dariam origem a compostos. Após este fato, inúmeros cientistas buscaram a produção e descoberta de novos compostos com elementos desta família.⁷¹

No início dos anos 2000, um novo composto estável de argônio, de fórmula HArF, foi obtido experimentalmente.⁷² Tal composto foi sintetizado por meio de fotólise UV de HF em uma matriz de argônio em baixíssimas temperaturas ($T \leq 27$ K). O grande interesse pelo composto HArF se deve ao fato dele ser o único composto envolvendo gases nobres leves (He, Ne ou Ar) a ser preparado experimentalmente.⁷³ Pouco tempo depois, o composto equivalente com criptônio, HKrF, foi também obtido.⁷⁴

Assim, diversos trabalhos ainda buscam entender a natureza das ligações nestes compostos bem como sua estrutura eletrônica.⁷⁵ Alguns pesquisadores sugerem que a estabilização de compostos de fórmula geral HGnY (Gn = Ar, Kr, Xe e Rn e Y = halogênios, OH, CH e SH) ocorre devido a estabilização entre os fragmentos HGn⁺ e Y⁻. Dentro deste tipo de compostos, observa-se que as matrizes de xenônio são amplamente utilizadas, servindo como base para a produção de inúmeros compostos em estudos experimentais: HXeF, HXeCl, HXeBr, HXeI, HXeOH, entre outros.

Existem dois caminhos possíveis para a decomposição de compostos HGnF, um que leva aos átomos constituintes, H + Gn + F, e o segundo, que corresponde ao processo preferencial, Gn + HF. Desta forma, já foi determinado por meios teóricos que a principal reação de decomposição dos compostos com Ar e Kr ocorre por um mecanismo de etapa única: $\text{HGnF} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{Gn} + \text{HF}$.^{75,76}

2. Objetivos

O objetivo deste estudo é analisar os efeitos relativísticos no mecanismo de decomposição de HGnF (Gn = Ar, Kr, Xe e Rn) em HF e um átomo de gás nobre por meio da determinação da energia de ativação desta reação. Além disto, pretende-se

determinar, pela primeira vez, os mecanismos desta decomposição para os compostos HXeR e HRnF.

3. Metodologia

Os cálculos de otimização de geometrias e frequências vibracionais foram executados no Pacote Gaussian 09⁷⁷, em nível CCSD. Foram empregadas as funções de base aug-cc-pVTZ para hidrogênio, carbono, flúor, argônio, criptônio, xenônio e radônio. Além disto, para os dois últimos elementos citados, estas funções de base foram combinadas com o pseudopotencial de Stuttgart (aug-cc-pVTZ-PP).

Na sequência, foram realizados cálculos de IRC para verificar se os estados de transição encontrados na etapa anterior conectam os reagentes aos produtos de cada reação. Estes foram efetuados com o mesmo método e função de base da etapa previamente realizada.

Finalmente, após estas etapas, foram feitos cálculos no pacote DIRAC16 nas geometrias anteriores. Em tais estudos foram empregados o nível CCSD-T com as funções de base RPF-4Z⁶³ em tratamentos não-relativístico (NR) e com diversas aproximações relativísticas, tais como DC, DK2, X2C e X2C-MMF. Além disto, foram executados alguns cálculos desconsiderando o acoplamento spin-órbita (SF – spin free). O espaço ativo foi composto pelos elétrons com energias até -1,5 u.a. (8 elétrons para HF e para as espécies atômicas e 16 elétrons para os demais sistemas) e spinors virtuais até 20,0 u.a..

4. Resultados e discussões

Como mencionado, os cálculos de otimização de geometrias, determinação de frequências vibracionais e de IRC foram realizados com o tratamento RECP. Isto ocorreu, em parte, por conta dos resultados satisfatórios obtidos para estas propriedades com outros sistemas apresentados no Capítulo 1 desta tese. Além disto, optamos por utilizar tratamentos RECP em virtude da menor demanda computacional requerida por tal proposta. Isto é ainda mais relevante para os sistemas em questão uma vez que o tratamento da correlação eletrônica de compostos de gases nobres é normalmente

crucial, de tal forma que o uso do tratamento CCSD para tais cálculos não é viável com propostas mais avançadas, como o tratamento de quatro componentes.

Então, foram determinados os mecanismos para as reações de decomposição envolvendo os gases nobres (Gn) propostos: Ar, Kr, Xe e Rn. O mecanismo geral, incluindo reagente, estado de transição e produtos da reação com HArF, é ilustrado na Figura 25.

Figura 25 – Estruturas otimizadas (reagente, estado de transição e produtos) encontradas para a reação $\text{HArF} \rightarrow \text{HF} + \text{Ar}$ em nível CCSD/aug-cc-pVTZ

Por sua vez, a Tabela 14 mostra os comprimentos de ligação e ângulos obtidos para o reagente e estado de transição de todas as reações estudadas, conforme os cálculos em nível CCSD/aug-cc-pVTZ-PP.

Tabela 14 – Comprimentos de ligação e ângulos encontrados para o reagente e estado de transição (TS) obtidos em cada reação em nível CCSD/aug-cc-pVTZ-PP.

	Reagente		TS		
	r (H-Gn)	r (Gn-F)	r (H-Gn)	r (Gn-F)	<HGnF>
HArF	1,311 Å	1,999 Å	1,257 Å	2,267 Å	106,9°
HKrF	1,459 Å	2,036 Å	1,392 Å	2,336 Å	101.2°
HXeF	1,654 Å	2,112 Å	1,580 Å	2,402 Å	100.2°
HRnF	1,749 Å	2,180 Å	1,662 Å	2,450 Å	95.7°

*Gn simboliza o gás nobre analisado em cada caso

Além disto, a ligação H-F do produto tem comprimento de ligação calculado de 0.9182 Å, sendo bem semelhante ao resultado experimental, que é de 0.9168 Å.⁵⁴ Pode-se observar que, como esperado, o comprimento das ligações aumenta com o aumento do número atômico do átomo central encontrado em cada caso. É interessante notar também que, quanto maior o número atômico do gás nobre de cada reação, menor é o ângulo de ligação no estado de transição. Vale ressaltar ainda que os resultados obtidos nesta etapa para HArF e HKrF são bem semelhantes aos já relatados na literatura.^{75,76} Por sua vez, o mecanismo e demais resultados de HXeF e HRnF foram determinados

pela primeira vez, não tendo sido encontradas publicações prévias na literatura sobre estes casos.

Como esperado, apenas uma frequência imaginária foi obtida em cada um dos estados de transição encontrados, indicando um verdadeiro ponto de sela na coordenada de reação. Tais frequências foram observadas em 648i (HArF), 622i (HKrF), 622i (HXeF) e 580i (HRnF) cm^{-1} . Por sua vez, os cálculos de IRC demonstraram que estes estados de transição realmente conectam reagentes e produtos, confirmando o mecanismo proposto.

Por se tratar de cálculos efetuados pelo método dos pares acoplados, vale ressaltar que o diagnóstico T1 foi analisado em todos os casos e que, em nenhum deles, seu valor foi superior a 0,02. Este fato demonstra que um tratamento monorreferencial é suficiente para a realização desta investigação.⁷⁸

Na segunda etapa do trabalho, foram realizados cálculos para uma determinação mais acurada da energia total de todas as espécies envolvidas por meio do pacote DIRAC. Desta forma, é possível incluir e avaliar tantos os efeitos relativísticos escalares como os provenientes do acoplamento spin-órbita em vários tratamentos relativísticos. Assim, a Tabela 15 inclui os resultados de energia de ativação e energia da reação, sem considerar a correção do ponto zero, encontrados nos cálculos em nível CCSD-T/RPF-4Z em vários tratamentos relativísticos.

Tabela 15 – Energia de ativação, E_a , e energia da reação, ΔE , (kcal mol^{-1}) obtidas em vários tratamentos relativísticos em nível CCSD-T/RPF-4Z para os processos $\text{HGnF} \rightarrow \text{Gn} + \text{HF}$.

<i>Gn</i>		NR	DKH2-SF	DKH2	X2C-SF	X2C	X2C-MMF	DC-SF	DC
Ar	E_a	25,62	25,88	25,88	25,88	25,88	25,88	25,88	25,88
	ΔE	-135,32	-134,91	-134,91	-134,91	-134,91	-134,91	-134,91	-134,91
Kr	E_a	34,26	34,86	34,82	34,85	34,83	34,83	34,85	34,83
	ΔE	-115,64	-114,97	-114,93	-114,99	-114,91	-114,91	-114,99	-114,91
Xe	E_a	40,50	41,04	40,79	40,99	40,81	40,81	41,00	40,81
	ΔE	-91,19	-91,93	-91,72	-92,07	-91,69	-91,70	-92,08	-91,70
Rn	E_a	39,65	41,87	40,03	41,55	40,06	40,05	41,56	40,05
	ΔE	-80,31	-83,33	-81,10	-84,28	-80,94	-80,96	-84,31	-80,96

A Figura 26 apresenta os dados energéticos obtidos em nível DC-CCSD-T/RPF-4Z, o mais completo entre aqueles empregados no trabalho.

Figura 26 - Perfil da energia eletrônica relativa, o qual foi obtido para cada reação em nível DC-CCSD-T/RPF-4Z.

As barreiras de ativação (E_a) encontradas pelo melhor método aqui efetuado, DC-CCSD/RPF4Z//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP, foram de 25,9 (HArF); 34,8 (HKrF); 40,8 (HXeF) e 40,0 kcal mol⁻¹ (HRnF). Observa-se que houve uma variação muito pequena, cerca de 2%, entre os compostos contendo os gases nobres xenônio e radônio. O fato que a E_a do HXeF foi maior que a mesma energia para HRnF é explicado pelo acoplamento spin-órbita, uma vez que tal correção relativística diminui a E_a e é mais importante no caso de sistemas com maior número atômico. Desta forma, esta diminuição é mais pronunciada no composto contendo radônio do que naquele contendo o xenônio. Por sua vez, a energia da reação (ΔE) apresentou os seguintes valores pelo tratamento combinado DC-CCSD/RPF4Z//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP: -134,9 (HArF); -114,9 (HKrF); -91,7 (HXeF) e -81,0 kcal mol⁻¹ (HRnF).

Dos tratamentos relativísticos de dois componentes investigados, fica evidente que a aproximação X2C-MMF apresenta resultados idênticos aos obtidos pelo método DC, comprovando novamente sua eficácia para a determinação de valores acurados de energia em estudos de cinética pela química quântica relativística. Entretanto, a principal vantagem de X2C-MMF quando comparada ao tratamento de quatro componentes reside numa demanda menor por recursos computacionais. Porém, por sua vez, as demais aproximações de dois componentes podem resultar em diferenças sutis em relação ao tratamento mais completo nos sistemas com os gases nobres mais

pesados, principalmente para a variação de energia da reação de decomposição por DKH2.

Surpreendentemente, é possível perceber que as diferenças entre os tratamentos NR e DC não são tão pronunciadas neste caso, mesmo com o aumento do número atômico do gás nobre central. Uma forma mais detalhada para analisar estas diferenças é determinar individualmente as variações na energia causadas pelos efeitos relativísticos escalares (DC-SF versus NR) e acoplamento spin-órbita (DC versus DC-SF). Então, a Figura 27 apresenta estes dados para as reações estudadas.

Figura 27 – Variação percentual nas barreiras de ativação (E_a) e na diferença de energia entre reagentes e produtos (ΔE) causada pelos efeitos relativísticos escalares e pelo acoplamento spin-órbita para cada reação $\text{HGnF} \rightarrow \text{Gn} + \text{HF}$.

Observa-se claramente que, embora possam ser bastante significativas individualmente, as contribuições relativísticas escalares e as provenientes do acoplamento spin-órbita possuem sinais opostos na maioria dos casos. Desta forma, a explicação para o inesperado bom desempenho do tratamento não-relativístico se deve a um fortuito cancelamento de erros que ocorre neste caso. Este fato é mais claramente observado para o composto contendo radônio, no qual tanto os efeitos escalares quanto os do acoplamento spin-órbita são bastante relevantes.

Outro aspecto analisado refere-se à alteração ocasionada em virtude dos efeitos escalares, que afetam visivelmente todos os sistemas, inclusive os mais leves. Por outro lado, os efeitos do acoplamento spin-órbita só foram realmente significativos para o

HRnF, que contém um elemento do sexto período. Algo semelhante foi percebido durante o tratamento das barreiras de inversão de hidretos do grupo 15, estudadas no capítulo 2. Assim, pode-se considerar que as tradicionais aproximações relativísticas do tipo SF podem ser utilizadas sem grandes problemas para compostos contendo elementos até o quinto período da tabela periódica. Entretanto, é imprescindível considerar acoplamento spin-órbita para os demais compostos.

5. Conclusões

Pode-se concluir que os efeitos relativísticos alteram significativamente as energias envolvidas no mecanismo das reações de decomposição de compostos do tipo HGnF (Gn = Ar, Kr, Xe e Rn). Como esperado, o composto HRnF mostrou a maior correção relativística, tanto em relação aos efeitos relativísticos escalares (variação energética de cerca de 4,6-4,7%) quanto aqueles ocasionados pelo acoplamento spin-órbita (variação entre 3,8-4,1%). Surpreendentemente, esta investigação demonstrou um fortuito cancelamento de erros entre os efeitos relativísticos escalares e os do acoplamento spin-órbita para este tipo de reação, a qual torna os resultados do tratamento não-relativístico bastante próximos dos valores obtidos com o formalismo de quatro componentes.

Capítulo 4 - Avaliação da reação de ativação do metano com íons Au^+

1. Introdução

Existe um grande interesse na reatividade, em fase gasosa, de íons de metais com alcanos e, dentre eles, o metano tem sido amplamente utilizado.^{8,79} Estudos envolvendo a ativação das ligações C-H são amplamente realizados, tanto por meios teóricos quanto experimentais.⁷⁹ Os cátions de metais de transição *3d* e *4d* apresentam dificuldades para ativar as ligações C-H, enquanto vários metais *5d* conseguem realizar a desidrogenação e, consequente, a formação de cátions de metais-carbenos.⁷⁹

Sabendo da conhecida importância do ouro na cinética química e no estudo de efeitos relativísticos¹⁴ e da relação dos metais com alcanos, buscou-se uma reação entre tais espécies para ser avaliada nesta tese. Assim, a reação de ativação proposta é $\text{Au}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$. Esta se processa por meio de dois estados de transição, correspondentes à transferência de cada um dos dois hidrogênios ao átomo de ouro. Além disto, há a presença de um pré- e de um pós-complexo. Vale ressaltar que esta reação já foi previamente estudada por meios experimentais e computacionais. O estudo teórico foi feito por meio do método DFT, funcional B3LYP, com conjunto de funções de base com RECP.⁸⁰ Conforme dados disponíveis na literatura, foi comprovado que a reação se processa no estado singleto em todas as etapas, sendo este mais estável do que o estado tripleto.⁸⁰

Uma característica desta reação com o Au^+ é que alguns estudos sugerem que o processo seja endotérmico, igualmente como ocorre para La^+ e Hf^+ . Entretanto, já foi observado que a mesma reação com alguns outros metais de transição como Ta^+ , W^+ , Os^+ e Pt^+ se processa exotermicamente. Isto possivelmente ocorre pelos efeitos relativísticos, uma vez que estes alteram a estabilidade e reatividade dos metais.

Desta forma, os fatos aqui apresentados indicam a importância da escolha de uma reação de ativação do metano por íons de ouro para uma melhor avaliação do mecanismo reacional e determinação acurada de parâmetros cinéticos por meio da química quântica relativística.

2. Objetivo

Estudar e avaliar os efeitos relativísticos envolvidos na reação entre o ouro e o metano. Determinar valores de energia acurados, por métodos avançados da química

quântica relativística, para todas as etapas do mecanismo de reação. Mensurar as propriedades cinéticas de todo o processo, como as constantes de velocidade em diferentes temperaturas e a energia de ativação de Arrhenius.

3. Metodologia

3.1. Inclusão de efeitos relativísticos

A metodologia aplicada para a inclusão dos efeitos relativísticos é bastante similar àquela aplicada no Capítulo 3. Assim, os cálculos de otimização de geometrias e frequências vibracionais foram desenvolvidos com o pacote Gaussian 09⁷⁷ em conjunto com o método CCSD. Foram utilizadas as funções de base aug-cc-pVTZ para o hidrogênio e carbono, enquanto que a versão equivalente desta base com pseudopotenciais foi escolhida para o ouro, aug-cc-pVTZ-PP. Desta forma, os 60 elétrons mais internos do ouro são descritos pelo RECP de Stuttgart.⁸¹ As funções difusas foram incluídas em virtude da presença de espécies iônicas na reação. Os cálculos de frequências vibracionais foram realizados em várias temperaturas na faixa de 50 até 4000 K e pressão padrão de 1 atm. Após estes primeiros tratamentos, foi efetuada a avaliação dos pontos estacionários associados aos estados de transição por meio de cálculos do tipo IRC.

Na sequência, foram realizados cálculos com o pacote Dirac16⁸² nas geometrias previamente otimizadas, com o objetivo de determinar de forma acurada os valores de energias eletrônicas com a inclusão dos efeitos relativísticos. Deste modo, foi utilizado o método CCSD-T com funções de base RPF-4Z (conjunto não contraído) na aproximação relativística X2C-MMF, sua versão desconsiderando o acoplamento spin-órbita, X2C-MMF-SF, e também com o tradicional tratamento não-relativístico (NR). O espaço ativo foi composto por elétrons das camadas de valência e sub-valência com energia até -1,5 u.a.. Neste espaço, o número de elétrons considerado foi de 8 para o metano, 10 para o Au^+ , 16 para o AuCH_2^+ e 18 para os demais compostos. Todos estes cálculos CC empregaram *spinors* virtuais com energia até 20,0 u.a. dentro do espaço ativo. Assim como nos capítulos anteriores, em todos os cálculos realizados no programa Dirac foi selecionado o valor padrão da velocidade da luz, 137,035998 u.a, e se considerou a descrição dos núcleos pelo modelo finito Gaussiano. Novamente, as

integrais envolvendo apenas funções do tipo *small* foram substituídas por um tratamento aproximado.

3.2. Extrapolação para um conjunto completo de funções de base

Foram também realizados cálculos de energia nas geometrias previamente otimizadas por meio do Pacote Gaussian 09, os quais foram conduzidos em nível CCSD(T) com as funções de base aug-cc-pVQZ e aug-cc-pV5Z (incluindo novamente o pseudopotencial de Stuttgart para o elemento ouro). Tais cálculos foram realizados para determinar uma extrapolação da energia para o conjunto de funções de base completo, popularmente conhecido como extrapolação CBS (*Complete Basis Set*).⁸³ A equação que descreve esta abordagem com os conjuntos de funções de base aqui empregados pode ser definida por

$$E_{CBS} = E_q - \frac{(E_p - E_q)(q+0,5)^{-4}}{(p+0,5)^{-4} - (q+0,5)^{-4}}, \quad (25)$$

na qual os parâmetros p e q referem-se a 4 e 5, enquanto E_p e E_q representam as energias eletrônicas determinadas por CCSD(T)/aug-cc-pVQZ e CCSD(T)/aug-cc-pV5Z, respectivamente. Além disto, foram necessários cálculos adicionais no pacote Gaussian09 com a base RPF-4Z para carbono e hidrogênio e sua versão modificada para ouro, a qual é obtida excluindo as funções mais internas e incluindo o RECP de Stuttgart para o átomo de ouro (conjuntos não contraídos). Desta forma, é possível quantificar os efeitos relativísticos sobre as energias que vão além do mero tratamento RECP, o qual é adotado na extrapolação CBS.

As constantes de velocidade diretas (k_d) e inversas (k_i) para as reações elementares foram determinadas em três diferentes metodologias de cálculo. Foi considerado um fator de 288 para a reação $\text{Au}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{IM2}$ e um fator de 2 para $\text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{IM2}$, sendo que estes fatores estão relacionados ao número de simetria rotacional associado às espécies Au^+ , CH_4 e H_2 .⁸⁴

4. Resultados e discussões

4.1. Caracterização do mecanismo e avaliação dos efeitos relativísticos

Por meio dos cálculos realizados, pode-se inferir que a reação se processa da seguinte forma: $\text{Au}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Au}^+(\text{CH}_4) \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{H-Au}^+-\text{CH}_3 \rightarrow \text{TS2} \rightarrow (\text{H}_2)\text{AuCH}_2^+ \rightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$. Assim, os compostos $\text{Au}^+(\text{CH}_4)$ e $(\text{H}_2)\text{AuCH}_2^+$ representam o pré- e pós-complexos, respectivamente, sendo aqui também considerados como o primeiro e o terceiro intermediários moleculares (IM) da reação. Por sua vez, o composto $\text{H-Au}^+-\text{CH}_3$ representa o segundo intermediário molecular. A Figura 28 ilustra as estruturas associadas ao mecanismo de reação determinado por meio das geometrias otimizadas neste estudo em nível CCSD/aug-cc-pVTZ-PP.

Figura 28 – Intermediários moleculares e estados de transição obtidos em nível CCSD/aug-cc-pVTZ-PP

A frequência vibracional imaginária única, característica de cada estado de transição, foi encontrada em 700,4i (TS1) e 782,3i (TS2) cm^{-1} . Novamente, os cálculos de IRC comprovaram que os estados de transição realmente conectam os reagentes aos produtos esperados em cada etapa.

Com base nas estruturas otimizadas foram determinadas as energias de todas as espécies envolvidas na reação analisada. A Figura 29 apresenta o perfil energético obtido em nível X2C-MMF-CCSD-T/RPF-4Z, o mais completo aplicado neste estudo.

Figura 29 – Perfil energético (kcal mol^{-1}) obtido em nível X2C-MMF-CCSD-T/RPF-4Z

O primeiro intermediário reacional $[\text{Au}^+(\text{CH}_4)]$ apresenta energia de 24,8 kcal mol^{-1} abaixo dos reagentes. Para que a reação se processe, a partir de IM1, é necessário superar uma barreira (TS1) de cerca de 11 kcal mol^{-1} para alcançar o segundo intermediário reacional $[\text{H-Au}^+-\text{CH}_3]$. Esta etapa é referente à migração de um dos átomos de hidrogênio do metano para o átomo de ouro. Na sequência, ocorre a quebra da ligação de um segundo hidrogênio, também ligado ao carbono, e a ligação deste hidrogênio ao AuH^+ , correspondendo ao segundo estado de transição (TS2). Para que esta etapa ocorra é necessário que o sistema supere uma barreira muito alta, de 73 kcal mol^{-1} . Por fim, na estrutura referente ao terceiro intermediário molecular $[(\text{H}_2)\text{AuCH}_2^+]$ ocorre a ruptura da ligação entre os hidrogênios ligados ao ouro ocasionando a formação dos produtos H_2 e AuCH_2^+ .

As energias relativas obtidas para os métodos relativísticos empregados neste estudo, por meio do programa DIRAC16, encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Energias relativas obtidas em nível CCSD-T, com conjunto de funções de base RPF-4Z, em diferentes aproximações relativísticas.

Compostos	NR	X2C-MMF-SF	X2C-MMF
Reagentes ^a	0,00	0,00	0,00
IM1	-19,28	-24,08	-24,77
TS1	41,50	-11,65	-13,36
IM2	54,69	-14,53	-16,70
TS2	166,80	60,29	55,87
IM3	82,62	10,75	8,20
Produtos	142,98	32,83	30,40

^a A energia dos reagentes foi considerada como referencial para todas as energias relativas ao longo da reação

Logo, pode-se perceber claramente as diferenças significativas entre os resultados de energia do método não-relativístico e aqueles obtidos com as aproximações relativísticas aqui empregadas. Tal fato comprova o quanto os efeitos relativísticos são importantes ao se considerar compostos contendo o elemento ouro. A Figura 30 ressalta este fato ao apresentar o gráfico da coordenada de reação obtida por meio dos métodos NR, X2C-MMF-SF e X2C-MMF.

Figura 30 – Perfil energético (kcal mol^{-1}) da reação de ativação estudada com CCSD-T/RPF-4Z em conjunto com diferentes aproximações relativísticas

Além disto, em relação ao efeito das contribuições escalares e daquelas advindas do acoplamento spin-órbita, observa-se que as contribuições escalares são muito mais

pronunciadas, alterando significativamente os valores das energias em cada caso. Para a estrutura correspondente ao TS2 verifica-se que o método NR apresenta uma energia quase três vezes maior do que a equivalente em nível X2C-MMF. Por sua vez, o acoplamento spin-órbita altera em, no máximo, 4,4 kcal mol⁻¹ (cerca de 8%) a energia relativa destes compostos.

Foram calculadas ainda as barreiras de ativação de cada uma das etapas da reação. Assim, a Tabela 17 apresenta os valores das barreiras de ativação determinados com cada uma das aproximações relativísticas aplicadas.

Tabela 17 – Barreiras de ativação (kcal mol⁻¹) obtidas em nível CCSD-T/RPF-4Z em diferentes aproximações relativísticas

Barreiras de ativação	NR	X2C-MMF-SF	X2C-MMF
IM1 – TS1	60,77	12,43	11,41
IM2 – TS2	112,11	74,82	72,57

Quanto à primeira barreira de ativação (IM1 – TS1), o erro pode ser de até 48 kcal mol⁻¹ se não considerarmos os efeitos relativísticos escalares, valor que está por volta de 4 vezes aquele da própria barreira. Por sua vez, os efeitos do acoplamento spin-órbita alteram a altura desta barreira em menor proporção, cerca de 1,0 kcal mol⁻¹ (9%). Na sequência, quando se analisam os resultados referentes à segunda barreira de ativação (IM2 – TS2), observa-se uma variação de até 39,5 kcal mol⁻¹ referente aos efeitos relativísticos. Neste caso, os efeitos escalares são responsáveis pela diminuição de 37,3 kcal mol⁻¹ na barreira de ativação, ou seja, por volta de 94% dos efeitos relativísticos são provenientes de sua parte escalar. Por consequência, os efeitos do acoplamento spin-órbita são responsáveis por uma redução adicional de 2,3 kcal mol⁻¹ (6%) na altura desta mesma barreira.

Outro ponto importante a ser considerado na determinação de valores acurados de energia para estes sistemas é a variação ocasionada pela correlação eletrônica, tanto pela diferença entre os métodos HF e CCSD quanto à inclusão das triplas perturbativas pelo método CCSD-T. A Figura 31 apresenta os dados obtidos pelos níveis HF, CCSD e CCSD-T com o conjunto de funções de base RPF-4Z e aproximação relativística X2C-MMF.

Figura 31 – Perfil de energia relativa (kcal mol^{-1}) obtido em nível X2C-MMF com o conjunto de base RPF-4Z e três métodos de cálculo diferentes.

Pela figura anterior, pode-se verificar que o efeito da correlação eletrônica é extremamente importante na determinação acurada de valores referentes às energias envolvidas na reação analisada. Além disto, observa-se que as triplas perturbativas diminuem os valores das energias relativas em todos os casos. Neste aspecto, o maior desvio é observado nas estruturas que compreendem o segundo estado de transição (TS2), com variação de cerca de $7,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Finalmente, não há variações significativas entre os resultados dos métodos CCSD-T e CCSD(T). Encontra-se em Apêndice a Tabela B, contendo os dados obtidos pelos métodos HF, CCSD e CCSD(T) para este caso.

4.2. Determinação de energias acuradas para a obtenção de propriedades cinéticas

Com o objetivo de corrigir ainda mais os dados previamente determinados foram empregadas metodologias para um tratamento combinado. Desta forma, os próximos resultados denominados por CCSD(T)/CBS//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP foram obtidos via cálculos do tipo *single point*, pelo método CCSD(T) em conjunto com funções de base aug-ccpVQZ-PP e aug-cc-pV5Z-PP (por meio da extrapolação para o conjunto de bases

completo previamente comentada). Novamente, as estruturas moleculares utilizadas foram aquelas otimizadas em nível CCSD/aug-cc-pVTZ-PP. Por sua vez, o termo CBS+ Δ_{relat} //CCSD/aug-cc-pVTZ-PP representa os dados obtidos pela extrapolação CBS, juntamente com a melhor correção relativística possível (efeitos que vão além dos incluídos com RECP), a qual pode ser explicitada por:

$$\Delta_{\text{relat}} = E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{X2C-MMF}} - E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{RECP}}, \quad (26)$$

em que $E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{X2C-MMF}}$ representa a energia encontrada com o método CCSD(T) e a aproximação relativística X2C-MMF por meio de funções de base RPF-4Z. Por sua vez, o termo $E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{RECP}}$ refere-se a energia calculada pelo método CCSD(T) com a função RPF-4Z modificada via a inclusão do pseudopotencial de Stuttgart, o mesmo utilizado em todas as etapas realizadas no pacote Gaussian09. Ambas estas energias são determinadas com o mesmo espaço ativo (aquele usado em cálculos com o programa Dirac) e as funções de base não foram contraídas. Esta correção é recomendada porque o método RECP, utilizado na extrapolação CBS, constitui uma aproximação aos efeitos relativísticos escalares. Assim, com tal correção pretendemos aprimorar a descrição dos efeitos relativísticos escalares e incluir a contribuição do acoplamento spin-órbita (esta correção também inclui uma pequena contribuição associada com a troca de núcleo pontual para núcleo finito).

Por sua vez, a correção para CH₄ e H₂ foi feita pela troca do termo $E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{RECP}}$ por $E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{NR}}$, ou seja,

$$\Delta_{\text{relat}} = E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{X2C-MMF}} - E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{NR}}, \quad (27)$$

em que $E_{\text{CCSD}(T)}^{\text{NR}}$ representa a energia CCSD(T) destas espécies no tratamento não-relativístico.

Assim, a Tabela 18 apresenta as energias relativas obtidas pela extrapolação CBS e pela mesma extrapolação complementada por meio da correção mais acurada dos efeitos relativísticos. Tais valores não apresentam as correções vibracionais do ponto zero, sendo que a Tabela C do Apêndice ilustra as mesmas energias acrescidas destas correções.

Tabela 18 – Energias eletrônicas relativas (kcal mol^{-1}) para as estruturas dos pontos estacionários envolvidas na reação $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \leftrightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$ calculadas com diferentes metodologias.

Compostos	CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ-PP	CCSD(T)/CBS// CCSD/aug-cc-pVTZ-PP	CBS+ Δ_{relat} // CCSD/aug-cc-pVTZ-PP
Reagentes	0,0	0,0	0,0
IM1	-27,0	-26,1	-25,2
TS1	-17,2	-15,6	-16,3
IM2	-20,9	-18,9	-20,3
TS2	51,4	54,6	50,2
IM3	3,8	5,4	3,4
Produtos	26,6	27,9	26,3

Verifica-se que a extrapolação CBS leva a um aumento das energias eletrônicas relativas de cada uma das espécies da reação analisada. Por outro lado, a correção relativística adicional diminui tais energias de forma geral. A Tabela 19 apresenta os valores das barreiras de ativação determinados com cada uma das metodologias aplicadas.

Tabela 19 – Barreiras de ativação (kcal mol^{-1}) obtidas em nível CCSD-T/RPF-4Z em diferentes metodologias.

Barreiras de ativação	CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ-PP	CCSD(T)/CBS// CCSD/aug-cc-pVTZ-PP	CBS+ Δ_{relat} // CCSD/aug-cc-pVTZ-PP
IM1 – TS1	9,8	10,5	8,9
IM2 – TS2	72,3	73,5	70,5

É possível notar que a variação ocasionada pela correção relativística nas barreiras de ativação é bem mais pronunciada do que aquela advinda da extrapolação CBS, chegando a uma diferença de $3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a segunda barreira. Além disto, pode-se afirmar que esta correção relativística é em grande parte devida ao acoplamento spin-órbita, sendo que as reduções induzidas nas barreiras por conta dela são bastante similares às diferenças entre o tratamento X2C-MMF com e sem este acoplamento (veja Tabela 17).

Na sequência, foram determinadas as variações de entalpia e de energia de Gibbs das reações em várias temperaturas. A Figura 32 apresenta os valores de entalpia nas temperaturas de 300, 1000, 2500 e 4000 K. Os dados completos para todas as temperaturas selecionadas nesta análise se encontram na Tabela D em Apêndice.

Figura 32 – Entalpia relativa (kcal mol^{-1}) para a reação estudada em diferentes temperaturas (K) em nível CBS+ Δrelat //CCSD/aug-cc-pVTZ-PP

Pelos dados apresentados, verifica-se que a reação global estudada é endotérmica em todas as temperaturas investigadas. Em 300K, por exemplo, a variação de entalpia é de $19,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ entre produtos e reagentes. Percebe-se claramente que a temperatura não altera de forma significativa o perfil da variação de entalpia do processo.

Por sua vez, a Figura 33 apresenta a energia de Gibbs para cada etapa da reação nas temperaturas de 300, 1000, 2500 e 4000 K. Novamente, os resultados completos desta propriedade também se encontram na Tabela E em Apêndice.

Figura 33 – Energia de Gibbs relativa para a reação estudada em diferentes temperaturas (K) em nível CBS+ Δ relat//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP

Observa-se, pela figura anterior e pelos dados em Apêndice, que a reação global não é espontânea em temperaturas baixas. Entretanto, a energia de Gibbs relativa dos produtos apresenta valores negativos em temperaturas mais elevadas (2000-4000 K), indicando que nestas temperaturas a reação se processa espontaneamente.

A partir das informações obtidas pela determinação das energias de Gibbs foi possível determinar as constantes de velocidade (k) das reações elementares (diretas e inversas) envolvidas no processo estudado, sendo que tais valores encontram-se na Tabela 20. Os valores aqui apresentados levam em conta a Teoria do Estado de Transição (TET) e o fator de Wigner.^{12,85} Sendo assim, estas constantes de velocidade são válidas no limite de alta pressão.

Tabela 20 – Constantes de velocidade da reação direta, k_d , e inversa, k_i , obtidas via o tratamento TET/W para etapas elementares da reação $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \leftrightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$ segundo os resultados de diferentes metodologias e em várias temperaturas, T.

T (K)	$\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \leftrightarrow \text{IM2}$			$\text{IM2} \leftrightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$		
	CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ- PP	CCSD(T)/CBS// CCSD/aug-cc- pVTZ-PP	CBS+ Δ relat// CCSD/aug-cc- pVTZ-PP	CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ- PP	CCSD(T)/CBS// CCSD/aug-cc- pVTZ_PP	CBS+ Δ relat// CCSD/aug-cc- pVTZ-PP
	$k_d (\text{cm}^3 \text{partícula}^{-1} \text{s}^{-1})$			$k_d (\text{s}^{-1})$		
50	$1,15 \times 10^{75}$	$1,09 \times 10^{68}$	$2,30 \times 10^{71}$	$4,01 \times 10^{-285}$	$1,68 \times 10^{-290}$	$4,35 \times 10^{-277}$
100	$4,12 \times 10^{32}$	$1,27 \times 10^{29}$	$5,83 \times 10^{30}$	$1,69 \times 10^{-137}$	$2,74 \times 10^{-139}$	$1,40 \times 10^{-132}$
200	$2,14 \times 10^{11}$	$3,76 \times 10^9$	$2,55 \times 10^{10}$	$7,86 \times 10^{-63}$	$1,00 \times 10^{-63}$	$2,26 \times 10^{-60}$
300	$1,98 \times 10^4$	$1,34 \times 10^3$	$4,80 \times 10^3$	$6,90 \times 10^{-38}$	$1,75 \times 10^{-38}$	$3,01 \times 10^{-36}$
500	$6,55 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$2,80 \times 10^{-2}$	$8,03 \times 10^{-18}$	$3,52 \times 10^{-18}$	$7,73 \times 10^{-17}$
700	$3,29 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$3,73 \times 10^{-9}$	$2,07 \times 10^{-9}$	$1,88 \times 10^{-8}$
1000	$1,01 \times 10^{-5}$	$4,50 \times 10^{-6}$	$6,59 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$8,73 \times 10^{-3}$	$4,09 \times 10^{-2}$
1500	$7,83 \times 10^{-7}$	$4,57 \times 10^{-7}$	$5,89 \times 10^{-7}$	$1,80 \times 10^3$	$1,37 \times 10^3$	$3,84 \times 10^3$
2000	$2,56 \times 10^{-7}$	$1,71 \times 10^{-7}$	$2,07 \times 10^{-7}$	$6,97 \times 10^5$	$5,68 \times 10^5$	$1,23 \times 10^6$
2500	$1,43 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-7}$	$1,21 \times 10^{-7}$	$2,53 \times 10^7$	$2,15 \times 10^7$	$3,98 \times 10^7$
3000	$1,03 \times 10^{-7}$	$7,85 \times 10^{-8}$	$8,91 \times 10^{-8}$	$2,80 \times 10^8$	$2,44 \times 10^8$	$4,08 \times 10^8$
3500	$8,43 \times 10^{-8}$	$6,69 \times 10^{-8}$	$7,46 \times 10^{-8}$	$1,56 \times 10^9$	$1,39 \times 10^9$	$2,16 \times 10^9$
4000	$7,48 \times 10^{-8}$	$6,11 \times 10^{-8}$	$6,72 \times 10^{-8}$	$5,68 \times 10^9$	$5,13 \times 10^9$	$7,55 \times 10^9$

T (K)	$k_i (\text{s}^{-1})$			$k_i (\text{cm}^3 \text{partícula}^{-1} \text{s}^{-1})$		
50	$3,67 \times 10^2$	$2,14 \times 10^2$	$2,85 \times 10^{-1}$	$5,03 \times 10^{-127}$	$1,82 \times 10^{-135}$	$6,36 \times 10^{-123}$
100	$1,81 \times 10^7$	$4,45 \times 10^7$	$1,62 \times 10^6$	$8,97 \times 10^{-71}$	$1,26 \times 10^{-73}$	$2,36 \times 10^{-67}$
200	$1,36 \times 10^{10}$	$2,13 \times 10^{10}$	$4,07 \times 10^9$	$1,46 \times 10^{-41}$	$5,48 \times 10^{-43}$	$7,49 \times 10^{-40}$
300	$1,37 \times 10^{11}$	$1,85 \times 10^{11}$	$6,14 \times 10^{10}$	$7,43 \times 10^{-32}$	$8,33 \times 10^{-33}$	$1,03 \times 10^{-30}$
500	$9,71 \times 10^{11}$	$1,16 \times 10^{12}$	$6,00 \times 10^{11}$	$5,02 \times 10^{-24}$	$1,35 \times 10^{-24}$	$2,42 \times 10^{-23}$
700	$2,35 \times 10^{12}$	$2,67 \times 10^{12}$	$1,67 \times 10^{12}$	$1,34 \times 10^{-20}$	$5,23 \times 10^{-21}$	$4,12 \times 10^{-20}$
1000	$4,67 \times 10^{12}$	$5,11 \times 10^{12}$	$3,67 \times 10^{12}$	$6,02 \times 10^{-18}$	$3,12 \times 10^{-18}$	$1,32 \times 10^{-17}$
1500	$8,08 \times 10^{12}$	$8,58 \times 10^{12}$	$6,88 \times 10^{12}$	$9,37 \times 10^{-16}$	$6,05 \times 10^{-16}$	$1,58 \times 10^{-15}$
2000	$1,07 \times 10^{13}$	$1,12 \times 10^{13}$	$9,49 \times 10^{12}$	$1,46 \times 10^{-14}$	$1,05 \times 10^{-14}$	$2,16 \times 10^{-14}$
2500	$1,27 \times 10^{13}$	$1,32 \times 10^{13}$	$1,15 \times 10^{13}$	$8,63 \times 10^{-14}$	$6,63 \times 10^{-14}$	$1,18 \times 10^{-13}$
3000	$1,42 \times 10^{13}$	$1,47 \times 10^{13}$	$1,31 \times 10^{13}$	$3,09 \times 10^{-13}$	$2,48 \times 10^{-13}$	$4,01 \times 10^{-13}$
3500	$1,55 \times 10^{13}$	$1,59 \times 10^{13}$	$1,44 \times 10^{13}$	$8,17 \times 10^{-13}$	$6,77 \times 10^{-13}$	$1,02 \times 10^{-12}$
4000	$1,65 \times 10^{13}$	$1,68 \times 10^{13}$	$1,55 \times 10^{13}$	$1,78 \times 10^{-12}$	$1,51 \times 10^{-12}$	$2,16 \times 10^{-12}$

Pelos dados da tabela anterior é possível observar que a extrapolação CBS é extremamente relevante para a determinação de constantes de velocidade, o que tem sido comprovado em diversos trabalhos da literatura.^{10,86} Porém, em alguns casos, a correção mais avançada dos efeitos relativísticos se torna ainda mais importante do que aquela advinda da extrapolação CBS. Por exemplo, a variação na constante de velocidade da reação $\text{IM2} \rightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$ por conta da extrapolação CBS (diferença entre CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-PP e CCSD(T)/CBS//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP) é de cerca de 4 vezes a 300 K, enquanto que a alteração ocasionada pela correção relativística

adicional é de cerca de 172 vezes nas mesmas condições. Além disto, verifica-se que a segunda reação elementar é a etapa determinante da reação. Observa-se ainda que a constante de velocidade direta da primeira reação elementar diminui com o aumento da temperatura, um comportamento que não é muito comum.

Finalmente, foi possível determinar os valores dos parâmetros de Arrhenius para as reações elementares do processo $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \rightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$. Para este fim, foi utilizada a equação de Arrhenius modificada, que é dada por

$$k_{ARR} = A \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \exp \left(\frac{-E_{ARR}}{RT} \right), \quad (28)$$

na qual R e T representam a constante dos gases ideais ($\text{kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e a temperatura (K), respectivamente. O termo A é o fator pré-exponencial, β inclui uma correção para a dependência de A com a temperatura e E_{ARR} está associado com a energia de ativação de Arrhenius (kcal mol^{-1}). Assim, a Tabela 21 apresenta os resultados obtidos por meio do ajuste da equação de Arrhenius modificada em temperaturas de 200 até 4000K.

Tabela 21 – Parâmetros da equação modificada de Arrhenius (A , E_{ARR} (kcal mol^{-1}) e β) obtidos a partir das constantes de velocidade TET/W calculadas em nível combinado CBS+ Δ relat//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP entre 200 e 4000 K.

Reação elementar	A	β	E_{ARR}	DAM ^a	R^2 ^b
$\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \rightarrow \text{IM2}$	$3,2843 \times 10^{-11 \text{ c}}$	2,0148	-19,4393	4,1	1,00000
$\text{IM2} \rightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$	$3,7545 \times 10^{12 \text{ d}}$	0,8412	65,9806	9,2	1,00000
$\text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{IM2}$	$1,9327 \times 10^{-13 \text{ c}}$	2,0474	23,7981	13,2	0,99997
$\text{IM2} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Au}^+$	$1,4406 \times 10^{13 \text{ d}}$	0,1957	3,2288	4,3	0,99989

^a Desvio absoluto máximo (%) encontrado entre as constantes de velocidade obtidas a partir da equação de Arrhenius modificada e aqueles apresentados na Tabela 20;

^b Coeficiente de determinação

^c Valores dados em unidades de $\text{cm}^3 \text{partícula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

^d Valores dados em s^{-1} .

A versão modificada da equação de Arrhenius conseguiu minimizar bastante o DAM quando comparada com a sua forma tradicional, sendo que os resultados obtidos por esta última encontram-se na Tabela F do Apêndice. Outro ponto que merece atenção é a energia de ativação negativa encontrada para a primeira reação elementar no sentido direto. Conforme discussões na literatura, isto geralmente ocorre em reações que apresentam um pré-complexo (aqui representado por IM1) e quando o estado de

transição correspondente apresenta energia menor que aquela dos reagentes.^{87,88} Este fato justifica também a diminuição da constante de velocidade com o aumento de temperatura, o qual foi observado na Tabela 20. Para concluir, as energias de ativação envolvidas nas duas etapas da reação $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \rightarrow \text{IM2} \rightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$ são de -19,4 e 66,0 kcal mol⁻¹, respectivamente. Por outro lado, as energias de ativação de Arrhenius são de 23,8 e 3,2 kcal mol⁻¹ para os respectivos processos inversos.

5. Conclusões

Pelos resultados obtidos foi possível perceber a importância dos efeitos relativísticos para uma correta determinação do mecanismo e dos dados cinéticos da reação $\text{Au}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$. Os efeitos relativísticos escalares predominam neste caso. Entretanto, é indispensável considerar também os efeitos provenientes do acoplamento spin-órbita para uma determinação acurada da cinética do sistema visto que as correções na energia afetam exponencialmente as constantes de velocidade. O acoplamento spin-órbita foi responsável por alterações de até 9% nas barreiras de ativação das etapas elementares estudadas no sentido direto.

Por meio de um tratamento combinado, com a utilização da extrapolação para o conjunto de funções de base completo complementada por uma correção mais elaborada dos efeitos relativísticos, foram determinadas as constantes de velocidade em várias temperaturas e os parâmetros de Arrhenius. Deste modo, a energia de ativação obtida em nível CBS+ Δ_{relat} //CCSD/aug-cc-pVTZ-PP para a primeira etapa elementar no sentido direto foi de -19,4 kcal mol⁻¹. Conforme explicado no texto, o valor negativo ocorre em virtude da presença de um pré-complexo na reação em conjunto com um estado de transição mais estável que os reagentes. Por consequência, foi possível estabelecer que a etapa determinante da reação direta analisada corresponde ao segundo estado de transição em temperaturas baixas (menores que 1000 K), o qual envolve a transferência de um segundo hidrogênio ligado ao carbono para o átomo de ouro. Para esta segunda etapa elementar o valor da energia de ativação no sentido direto é de 66,0 kcal mol⁻¹, o qual também foi determinado pelo tratamento combinado CBS+ Δ_{relat} //CCSD/aug-cc-pVTZ-PP.

CONCLUSÕES GERAIS

Diante de todos os resultados obtidos e apresentados ao longo desta tese se torna evidente que os estudos cinéticos de sistemas contendo átomos pesados, como aqueles do sexto período da tabela periódica em diante, devem necessariamente incluir ferramentas mais avançadas de química quântica relativística. Por sua vez, no caso dos compostos com elementos mais leves, é preciso ter certeza que os efeitos relativísticos escalares foram corretamente incluídos. Assim, um tratamento combinado é recomendável em tais investigações.

Pelos estudos aqui realizados observa-se que a etapa de otimização das geometrias pode ser efetuada por meio de aproximações simples, que incorporem os efeitos relativísticos de forma aproximada, gerando ainda resultados bastante satisfatórios em geral. Neste caso, os efeitos do acoplamento spin-órbita tendem a ser menos relevantes e resultados geométricos confiáveis podem ser obtidos somente considerando os efeitos relativísticos escalares. Porém, nas determinações compreendidas nesta tese, verificou-se que a aproximação DKH2 pode apresentar algumas incongruências quando comparada aos métodos similares ou ao tratamento com RECPs. Este problema pode estar relacionado à ordem da transformação aplicada no Hamiltoniano de Douglas-Kroll, sendo que uma maior ordem poderia corrigir as significativas variações encontradas com compostos de platina. Desta forma, recomenda-se a utilização do método RECP para a realização das otimizações de geometria em estudos cinéticos, uma vez que este método demonstrou uma adequada descrição dos efeitos relativísticos escalares sobre esta propriedade juntamente com um menor custo computacional.

Por outro lado, recomenda-se o uso do tratamento de quatro componentes (Hamiltoniano Dirac-Coulomb) ou o formalismo exato de dois componentes (X2C-MMF) para a obtenção de valores acurados de energia eletrônica em estudos de cinética química. Estes cálculos conseguiram descrever satisfatoriamente os efeitos relativísticos escalares e os do acoplamento spin-órbita. A grande vantagem do método X2C-MMF quando comparado ao DC reside na menor demanda por recursos computacionais do primeiro, o que permite utilizá-lo em sistemas mais complexos. Além disto, verificou-se que a inclusão do acoplamento spin-órbita é indispensável para uma adequada descrição das variações de energia em compostos com elementos do sexto período em

diante. O método ZORA4 apresentou resultados bastante semelhantes ao tratamento DC. Entretanto, tal aproximação, disponível no programa DIRAC, apresenta tempo de cálculo comparáveis ao método DC, não sendo portanto uma boa escolha. A versão tradicional do método ZORA não demonstrou ter consistência pelos testes efetuados.

Referências Bibliográficas

1. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.
2. BUFFON, R. **Catálise por Compostos de Coordenação in Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas, SP, 2009. 42 p.
3. PASTRE, J. C.; CORREIA, C. R. D. Catalisadores contendo carbenos n-heterocíclicos como ligantes: propriedades, sínteses, aplicações e comparação com outros ligantes. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 872-884, 2008.
4. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.
5. POULAIN, E.; BERTIN V.; CASTILLO, S.; E CRUZ, A. The catalytic activity of supported platinum: A theoretical study of the activation of H₂. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 116, n. 3, p. 385-396, 1997.
6. YIN, S.; BERNSTEIN, E. R. Gas phase chemistry of neutral metal clusters: Distribution, reactivity and catalysis. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 321, p. 49-65, 2012.
7. HICKMAN, A. J.; SANFORD, M. S. High-valent organometallic copper and palladium in catalysis. **Nature**, v. 484, n. 7393, p. 177-185, 2012.
8. DE ALMEIDA, K. J.; RAMALHO, T. C.; NETO, J. L.; SANTIAGO, R. T.; FELICISSIMO, V. C.; DUARTE, H. A. Methane dehydrogenation by niobium ions: a first-principles study of the gas-phase catalytic reactions. **Organometallics**, v. 32, n. 4, p. 989-999, 2013.
9. FERNANDEZ-RAMOS, A. MILLER, J. A.; KLIPPENSTEIN, S. J.; TRUHLAR, D. G. Modeling the kinetics of bimolecular reactions. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 11, p. 4518-4584, 2006.
10. VICHETTI, R. M.; HAIDUKE, R. L. A. Theoretical kinetic study of large species in the isomerization reaction HC_nN → HC_n-1NC (n=7, 9 and 11). **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 445, n. 4, p. 3610-3619, 2014.
11. EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107-115, 1935.
12. WIGNER, E. Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie**, v. 19, p. 203-216, 1932.

13. SCHWERDTFEGER, P. ed.. **Relativistic Electronic Structure Theory**. Elsevier Science, 2002. 946 p.
14. PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 63, p. 45-64, 2012.
15. PYYKKÖ, P.. Theoretical chemistry of gold. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 34, p. 4412-4456, 2004.
16. PYYKKÖ, P. Theoretical chemistry of gold. II. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, n. 14, p. 4113-4130, 2005.
17. PYYKKÖ, P.. Theoretical chemistry of gold. III. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1967-1997, 2008.
18. AUTSCHBACH, J. Perspective: Relativistic effects. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, 2012.
19. CLAVAGUERA, C.; DOGNON, J.-P.; PYYKKÖ, P. Calculated lanthanide contractions for molecular trihalides and fully hydrated ions: the contributions from relativity and 4f-shell hybridization. **Chemical Physics Letters**, v. 429, n. 1-3, p. 8-12, 2006.
20. LEIN, M.; RUDOLPH, M.; HASHMI, S. K.; SCHWERDTFEGER, P. Homogeneous gold catalysis: mechanism and relativistic effects of the addition of water to propyne. **Organometallics**, v. 29, n. 10, p. 2206-2210, 2010.
21. SCHWARZ, H. Relativistic effects in gas-phase ion chemistry: an experimentalist's view. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 42, n. 37, p. 4442-4454, 2003.
22. HEINEMANN, C.; SCHWARZ, H.; KOCH, W.; DYALL, K. G. Relativistic effects in the cationic platinum carbene PtCH_2^+ . **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 12, p. 4642-4651, 1996.
23. GORIN, D. J.; TOSTE, F. D. Relativistic effects in homogeneous gold catalysis. **Nature**, v. 446, n. 7134, p. 395-403, 2007.
24. PERNPOINTNER, M.; HASHMI, A. S. K. Fully relativistic, comparative investigation of gold and platinum alkyne complexes of relevance for the catalysis of nucleophilic additions to alkynes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, n. 10, p. 2717-2725, 2009.
25. LI, P.; NIU, W.; GAO, T.; WANG, H. Gas- phase water activation by Th atom: reaction mechanisms and topological analysis. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 114, n. 12, p. 760-768, 2014.
26. TE VELDE, G. BICKELHAUPT, F. M.; BAERENDS, E. J.; GUERRA, C. F.; VAN GISBERGEN, S. J. A.; SNIJDERS, J. G.; ZIEGLER, T. Chemistry with ADF. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 931-967, 2001.

27. LEYVA-PEREZ, A.; CORMA, A. Similarities and Differences between the "Relativistic" Triad Gold, Platinum, and Mercury in Catalysis. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 51, n. 3, p. 614-635, 2012.
28. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. New York: Boston Pearson, 2014. 700 p.
29. MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria Editora da Física, 2007. 540 p.
30. CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theory and models**. New York: John Wiley, 2004. 618 p.
31. RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; HEADGORDON, M. A 5th-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chemical Physics Letters**, v. 157, n. 6, p. 479-483, 1989.
32. JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. New York: John Wiley 2007. 599 p.
33. DEEGAN, M. J. O.; KNOWLES, P. J. Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open-shell coupled-cluster theories. **Chemical Physics Letters**, v. 227, n. 3, p. 321-326, 1994.
34. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
35. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.
36. SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General performance of density functionals. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 42, p. 10439-10452, 2007.
37. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry .3. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
38. STEPHENS, P. J. ; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.
39. ODOH, S. O.; SCHRECKENBACH, G. performance of relativistic effective core potentials in DFT calculations on actinide compounds. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 4, p. 1957-1963, 2010.
40. SAUE, T. Relativistic Hamiltonians for chemistry: a primer. **Chemphyschem**, v. 12, n. 17, p. 3077-3094, 2011.

41. ILIAŠ, M.; SAUE, T. An infinite-order two-component relativistic Hamiltonian by a simple one-step transformation. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 6, p. 064102-1-9, 2007.
42. DOUGLAS, M.; KROLL, N. M. Quantum electrodynamical corrections to fine-structure of helium. **Annals of Physics**, v. 82, n. 1, p. 89-155, 1974.
43. NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. The Douglas-Kroll-Hess approach. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 1, p. 385-402, 2012.
44. AUTSCHBACH, J.; PENG, D.; REIHER, M. Two-component relativistic calculations of electric-field gradients using exact decoupling methods: spin-orbit and picture-change effects. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 11, p. 4239-4248, 2012.
45. REIHER, M.; WOLF, A. Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. II. The generalized Douglas-Kroll-Hess transformation up to arbitrary order. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 22, p. 10945-10956, 2004.
46. SIKKEMA, J.; VISSCHER, L.; SAUE, T.; ILIAS, M. The molecular mean-field approach for correlated relativistic calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 12, 2009.
47. TONG, Y.; WANG, Q.; WU, D.; WANG, Y. Theoretical study on the H-2 activation by PtO^+ and PtO_2^+ in the gas phase. **Journal of Theoretical & Computational Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 963-974, 2010.
48. BRÖNSTRUP, M.; SCHRODER, D.; KRETZSCHMAR, I.; SCHWARZ, H.; HARVEY, J. N. Platinum dioxide cation: easy to generate experimentally but difficult to describe theoretically. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 1, p. 142-147, 2001
49. HESS, B. A. Relativistic electronic-structure calculations employing a 2-component no-pair formalism with external-field projection operators. **Physical Review A**, v. 33, n. 6, p. 3742-3748, 1986.
50. WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005.
51. NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.
52. BAKER, J. An algorithm for the location of transition-states. **Journal of Computational Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 385-395, 1986.
53. PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.-Y.; LANDIS, C. R.; NEESE, F. All-electron scalar relativistic basis sets for third-row transition metal atoms. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 6, p. 908-919, 2008.

54. HAYNES, W. M. ed., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 97th Edition (Internet Version 2017), CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
55. CREHUET, R.; BOFILL, J. M. The reaction path intrinsic reaction coordinate method and the Hamilton-Jacobi theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 23, p. 234105-1-16, 2005.
56. SCHWERDTFEGGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. **Chemphyschem**, v. 12, n. 17, p. 3143-3155, 2011.
57. ŠPIRKO, V. Vibrational anharmonicity and the inversion potential function of NH₃. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 101, n. 1, p. 30-47, 1983.
58. ŠPIRKO, V.; KRAEMER, W. P. Anharmonic potential function and effective geometries for the NH₃ molecule. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 133, n. 2, p. 331-344, 1989.
59. KOLMEL, C.; OCHSENFELD, C.; AHLRICHS, R. An abinitio investigation of structure and inversion barrier of triisopropylamine and related amines and phosphines. **Theoretica Chimica Acta**, v. 82, n. 3-4, p. 271-284, 1992.
60. DAVIES, M. W. SHIPMAN, M.; TUCKER, J. H. R.; WALSH, T. R. Control of pyramidal inversion rates by redox switching. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 44, p. 14260-14261, 2006.
61. **DIRAC**, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC14 (2014), written by T. Saue, L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and R. Bast, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto.
62. VISSCHER, L. Approximate molecular relativistic Dirac-Coulomb calculations using a simple Coulombic correction. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 98, n. 2-3, p. 68-70, 1997.
63. TEODORO, T. Q.; da SILVA, A. B.F.; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic Prolapse-Free Gaussian Basis Set of Quadruple-zeta Quality: (aug-)RPF-4Z. I. The s- and p-block elements. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 9, p. 3800-3806, 2014.
64. JERZEMBECK, W.; BÜRGER, H.; CONSTANTIN, F. L.; MARGULÈS, L.; DEMAISON, J. Ground state parameters of BiH₃ from infrared and millimeter-wave spectra: ground state and equilibrium structures. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 226, n. 1, p. 24-31, 2004.

65. KLOPPER, W.; SAMSON, C. C. M.; TARCZAY, G.; CSASZAR, A. G. Equilibrium inversion barrier of NH_3 from extrapolated coupled-cluster pair energies. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 13, p. 1306-1314, 2001.
66. CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. Assessment of Gaussian-3 and density-functional theories on the G3/05 test set of experimental energies. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 12, 2005.
67. RUSCIC, B.; BERKOWITZ, J. Determination of consecutive bond-energies by photoionization of $\text{SbHN}(\text{N}=1-3)$. **Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 8, p. 5840-5848, 1993.
68. JERZEMBECK, W.; BÜRGER, H.; CONSTANTIN, L.; MARGULÈS, L.; DEMAISON, J.; BREIDUNG, J.; THIEL, W. Bismuthine BiH_3 : fact or fiction? High-resolution infrared, millimeter-wave, and ab initio studies. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2550-2552, 2002.
69. PUZZARINI, C. Ab initio characterization of $\text{XH}(3)$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}$). I. Ammonia, phosphine and their related ions and radicals: structure and thermochemistry. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 4-6, p. 325-336, 2008.
70. REIMERS, J. R.; MCKEMMISH, L. K.; MCKENZIE, R. H.; HUSH, N. S. Bond angle variations in XH_3 $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$: the critical role of Rydberg orbitals exposed using a diabatic state model. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 38, p. 24618-24640, 2015.
71. NABIEV, S. S.; SOKOLOV, V. B.; CHAIVANOV, B. B. Molecular and crystal structures of noble gas compounds. **Russian Chemical Reviews**, v. 83, n. 12, p. 1135-1180, 2014.
72. KHRIACHTCHEV, L.; PETTERSSON, M.; RUNEBERG, N.; LUNDELL, J.; RASANEN, M. A stable argon compound. **Nature**, v. 406, n. 6798, p. 874-876, 2000.
73. CHENG, C.; SHENG, L. Ab initio study of HXeF dimer and trimer. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 989, p. 39-43, 2012.
74. PETTERSSON, M.; KHRIACHTCHEV, L.; LIGNELL, A.; RASANEN, M.; BIHARY, Z.; GERBER, R. B. HKrF in solid krypton. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 6, p. 2508-2515, 2002.
75. CHABAN, G. M.; LUNDELL, J.; GERBER, R. B. Theoretical study of decomposition pathways for HArF and HKrF . **Chemical Physics Letters**, v. 364, n. 5-6, p. 628-633, 2002.
76. CHEN, Y. L.; HU, W. P. Rate constant calculation for $\text{HArF} \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}$ and $\text{HKrF} \rightarrow \text{Kr} + \text{HF}$ reactions by dual-level variational transition state theory with quantized reactant state tunneling. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 20, p. 4449-4454, 2004.

77. **Gaussian 09**, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
78. LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. **International Journal of Quantum Chemistry**, p. 199-207, 1989.
79. ROITHOVA, J.; SCHROEDER, D. Selective activation of alkanes by gas-phase metal ions. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 2, p. 1170-1211, 2010.
80. LI, F.-X.; ARMENTROUT, P. B. Activation of methane by gold cations: guided ion beam and theoretical studies. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 13, 2006.
81. FIGGEN, D.; RAUHUT, G.; DOLG, M.; STOLL, H. Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac-Hartree-Fock data. **Chemical Physics**, v. 311, n. 1-2, p. 227-244, 2005.
82. **DIRAC**, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC16 (2016), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, J. K. Lærdahl, C. V. Larsen, Y. S. Lee, H. S. Nataraj, M. K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. Di Remigio, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, A. Shee, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto.
83. PETERSON, K. A.; FELLER, D.; DIXON, D. A. Chemical accuracy in ab initio thermochemistry and spectroscopy: current strategies and future challenges. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 131, n. 1, 2012.
84. FERNANDEZ-RAMOS, A.; ELLINGSON, B. A.; MEANA-PANEDA, R.; MARQUES, J. M. C.; TRUHLAR, D. G. Symmetry numbers and chemical reaction rates. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 118, n. 4, p. 813-826, 2007.

85. EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, n. 1, p. 0875-0893, 1935.
86. VICHETTI, R. M.; SPADA, R. F. K.; DA SILVA, A. B. F.; MACHADO, F. B. C.; HAIDUKE, R. L. A. Implications of the $(\text{H}_2\text{O})(n) + \text{CO} \rightleftharpoons \text{trans-HCOOH} + (\text{H}_2\text{O})(n-1)$ ($n=1, 2$, and 3) reactions for primordial atmospheres of Venus and Earth. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 475, n. 3, p. 3191-3200, 2018.
87. REVELL, L. E.; WILLIAMSON, B. E. Why are some reactions slower at higher temperatures? **Journal of Chemical Education**, v. 90, n. 8, p. 1024-1027, 2013.
88. SARZYNSKI, D.; FOJCIK, L.; LATAJKA, Z. Experimental and theoretical study of the kinetics and mechanism of the reaction of chlorine atoms with $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ and $\text{CD}_3\text{CDClCD}_3$. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 2, p. 470-481, 2018.

Apêndice

Capítulo 2 – Estudo da barreira de inversão dos compostos XH_3 dos elementos do grupo 15

Tabela A – Valores das barreiras de inversão (kcal mol^{-1}) obtidos em níveis DC-CCSD e DC-CCSD(T) com funções de base RPF-4Z.

Compostos	DC-CCSD	DC-CCSD(T)
NH_3	5,05	5,17
PH_3	33,75	33,43
AsH_3	40,52	40,27
SbH_3	44,21	43,72
BiH_3	56,71	55,87

Capítulo 4 - Avaliação da reação de ativação do metano com íons Au^+

Tabela B – Energias eletrônicas relativas (kcal mol^{-1}) obtidas pelos métodos HF, CCSD e CCSD(T) com conjunto de funções de base RPF-4Z e aproximação relativística X2C-MMF.

Compostos	HF	CCSD	CCSD(T)
Reagentes ^a	0,00	0,00	0,00
IM1	-19,30	-24,13	-24,82
TS1	41,42	-11,76	-13,46
IM2	54,61	-14,62	-16,80
TS2	165,22	59,88	55,47
IM3	82,54	10,60	8,04
Produtos	143,29	32,62	30,18

^a A energia dos reagentes foi considerada como referencial para todas as energias relativas ao longo da reação

Tabela C – Energias eletrônicas relativas com as correções do ponto zero (kcal mol^{-1}) para as estruturas dos pontos estacionários envolvidas na reação $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \leftrightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$, calculados em diferentes metodologias.

Compostos	CCSD/ aug-cc-pVTZ-PP	CCSD(T)/CBS// CCSD/aug-cc-pVTZ-PP	CBS+ Δ_{relat} // CCSD/aug-cc-pVTZ-PP
Reagentes	0,0	0,0	0,0
IM1	-24,3	-26,6	-25,7
TS1	-12,2	-17,6	-18,3
IM2	-14,6	-20,1	-21,5
TS2	55,8	49,2	44,8
IM3	6,2	1,7	-0,3
Produtos	24,9	20,5	18,9

Tabela D – Entalpias relativas (kcal mol^{-1}) para os pontos estacionários envolvidos na reação $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \leftrightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$, calculadas em nível CBS+ Δ_{relat} //CCSD/aug-cc-pVTZ-PP e diferentes temperaturas (K).

Compostos	<i>T</i>												
	50	100	200	300	500	700	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
Reagentes	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
IM1	-25,9	-26,0	-26,1	-26,1	-25,9	-25,6	-25,2	-24,5	-23,9	-23,3	-22,7	-22,2	-21,6
TS1	-18,5	-18,7	-19,0	-19,1	-19,2	-19,1	-19,1	-19,2	-19,4	-19,7	-20,0	-20,4	-20,9
IM2	-21,7	-21,9	-22,1	-22,2	-22,0	-21,6	-21,0	-20,1	-19,3	-18,7	-18,0	-17,5	-16,9
TS2	44,5	44,3	44,0	44,0	44,3	44,7	45,2	45,7	45,8	45,7	45,5	45,2	44,9
IM3	-0,6	-0,8	-1,0	-0,9	-0,2	0,5	1,6	2,8	3,8	4,6	5,3	5,9	6,5
Produtos	19,0	19,1	19,3	19,6	20,4	21,0	21,5	21,5	21,1	20,4	19,5	18,7	17,8

Tabela E – Energias de Gibbs relativas (kcal mol^{-1}) para os pontos estacionários envolvidos na reação $\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \leftrightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$, calculadas em nível CBS+ Δ_{relat} //CCSD/aug-cc-pVTZ-PP e diferentes temperaturas (K).

Compostos	<i>T</i>												
	50	100	200	300	500	700	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
Reagentes	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
IM1	-25,3	-24,6	-23,2	-21,8	-19,0	-16,3	-12,3	-6,0	0,0	5,9	11,7	17,4	23,0
TS1	-17,9	-17,2	-15,6	-13,9	-10,4	-6,8	-1,6	7,2	16,0	24,8	33,8	42,8	51,8
IM2	-21,1	-20,3	-18,6	-16,9	-13,4	-10,0	-5,1	2,6	10,0	17,3	24,4	31,5	38,4
TS2	45,2	46,0	47,8	49,7	53,5	57,1	62,3	70,7	79,0	87,3	95,6	104,0	112,4
IM3	0,2	1,0	2,9	4,8	8,4	11,8	16,4	23,5	30,2	36,7	43,1	49,3	55,5
Produtos	13,1	18,6	18,0	17,4	15,6	13,6	10,3	4,7	-0,9	-6,3	-11,5	-16,6	-21,6

Tabela F – Parâmetros da equação modificada de Arrhenius (A , E_{ARR} (kcal mol⁻¹) e β) obtidos a partir das constantes de velocidade TET/W calculadas em nível combinado CBS+ Δ relat//CCSD/aug-cc-pVTZ-PP entre 200 e 4000 K.

Reação elementar	A	E_{ARR}	DAM ^a	R^2 ^b
$\text{CH}_4 + \text{Au}^+ \rightarrow \text{IM2}$	$2,9809 \times 10^{-9 \text{ c}}$	-16,9417	180,3	0,99652
$\text{IM2} \rightarrow \text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2$	$2,4661 \times 10^{13 \text{ d}}$	67,0233	61,6	0,99996
$\text{AuCH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{IM2}$	$1,8869 \times 10^{-11 \text{ c}}$	26,3361	174,8	0,99849
$\text{IM2} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Au}^+$	$2,2321 \times 10^{13 \text{ d}}$	3,4714	13,1	0,99911

^a Desvio absoluto máximo (%) encontrado entre as constantes de velocidade obtidas a partir da equação de Arrhenius modificada e aqueles apresentados na Tabela 20;

^b Coeficiente de determinação

^c Valores dados em unidades de cm³ partícula⁻¹ s⁻¹.

^d Valores dados em s⁻¹.

Artigos publicados

Os artigos referentes aos Capítulos 1, 3 e 4 desta tese estão em processo de escrita e devem ser enviados para publicação em breve. Por sua vez, o estudo efetuado no Capítulo 2 encontra-se publicado conforme a referência abaixo:

SANTIAGO, R. T.; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic effects on inversion barriers of pyramidal group 15 hydrides. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 118, n. 14, 2018.